



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

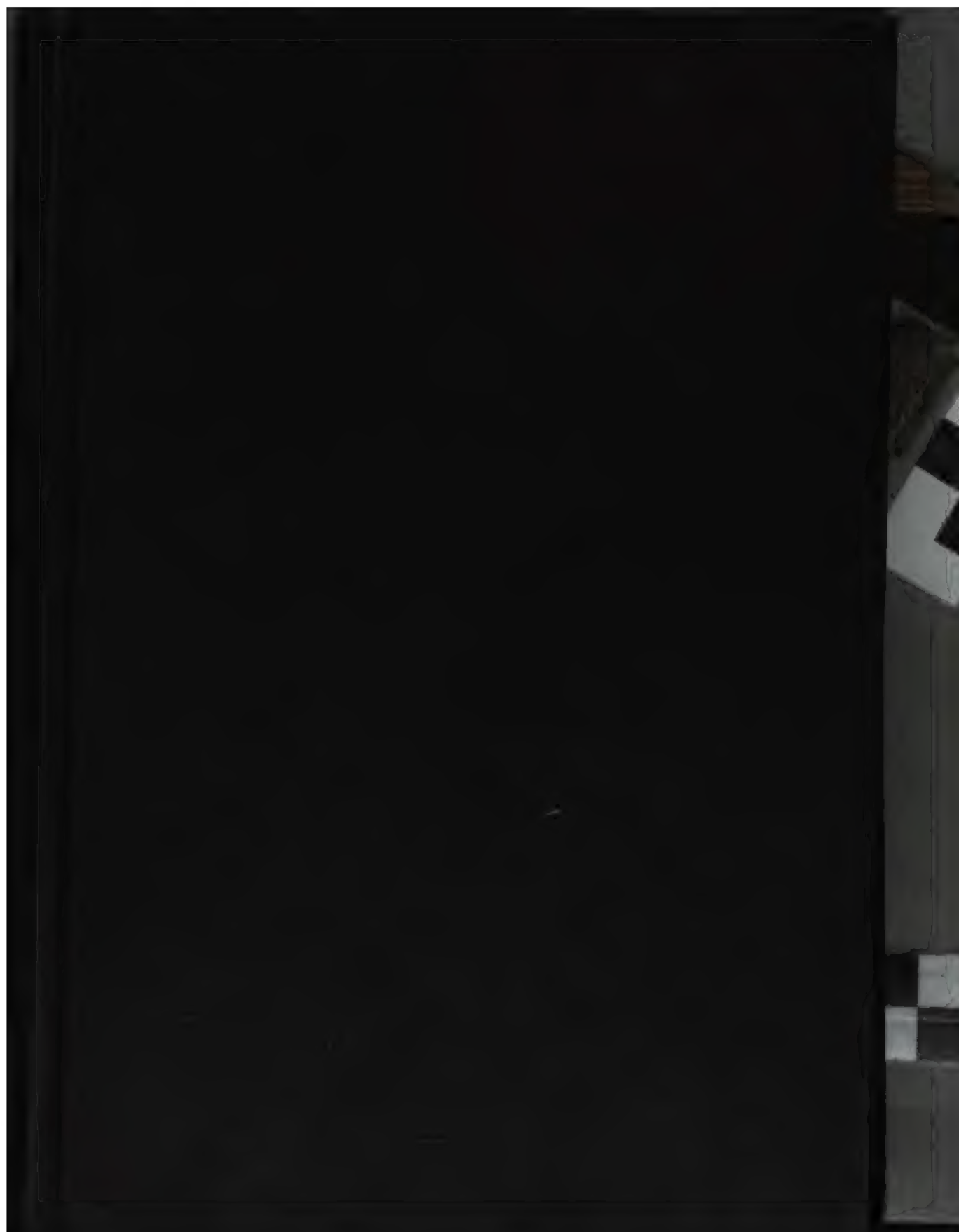
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



CHEMISTRY
LIBRARY



Zeitschrift für Anorganische Chemie.

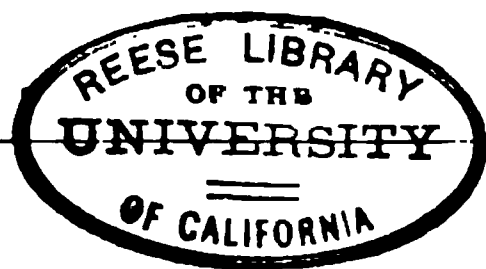
Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia,
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss
in München.

Fünfter Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1894.

217

100-

CHEMISTRY
LIBRARY

763-56

Inhaltsverzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
Julius Petersen, Über die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen. Mit 4 Figuren im Text	1
P. Jannasch und K. Aschoff, Über die quantitative Trennung von Jod, Brom und Chlor, sowie im besonderen über die Bestimmung des Broms in natürlichen Salzsoolen und Mutterlaugen. Mit 1 Figur im Text.....	8
Edgar F. Smith und Herman L. Dieck, Ein krystallinisches wolframsaures Chromoxyd.....	13
Hugo Lüdert, Über hexametaphosphorsaure Salze.....	15
Otto Vogel, Über die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineraluntersuchungen. Mit 2 Figurentafeln im Text.....	42
Edgar F. Smith und Vickers Oberholtzer, Über die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und metallisches Wolfram	63
R. D. Phookan, Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären. Mit 1 Figur im Text.....	69
Gerhard Krüss und Conrad Volk, Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums. I.....	75
E. A. Schneider, Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs	80
R. A. Schneider, Über phosphorsaures Eisenoxyd.....	84
L. Marchlewski, Zur Frage nach der Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung. Mit 1 Figur im Text.....	88
Otto Mühlhaeuser, Über Borkarbid.....	92
Otto Mühlhaeuser, Die Karbide des Siliciums. Mit 2 Figuren im Text	105
Wl. Gulewitsch, Über die Verarbeitung von Osmiumrückständen	126
Heinrich Goldschmidt und Kyriakos L. Syngros, Über Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallkarbonaten.....	129
S. M. Jörgensen, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. V.	147
Edgar F. Smith, Die Trennung des Kupfers von Wismut.....	197
Samuel C. Schmucker, Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe.....	199
J. W. Retgers, Die Umwandlung des gelben Phosphors in den roten...	211
A. Classen, Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse	231
H. L. Wheeler, Über Doppelhalogenverbindungen des Antimons und Rubidiums. Mit 7 Figuren im Text.....	253
A. Wolkowicz, Ozon im Sinne des periodischen Systems.....	264
H. L. Wells und P. T. Walden, Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Cadmium.....	266

H. L. Wells und G. F. Campbell, Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium	
K. Kraut, Über das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades	
Edgar F. Smith und Philip Maas, Über das Atomgewicht von Molybdän	
P. Jannasch, James Locke und Joseph Lesinsky, Mitteilungen über Thorium-Verbindungen	
B. Liljensztern und L. Marchlewski, Zur Kenntnis der Zersetzung der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure	
Gustavus Hinrichs, Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichts des Kupfers	
A. Classen, Zur Trennung des Kupfers von Wismut	
H. L. Wells und L. C. Dupee, Über Cäsium-Kupferchloride	
H. L. Wells und P. T. Walden, Über Cäsium-Kupferbromide	
H. L. Wells, Über Cäsium-Kupferchlorüre	
Hugo Krüss, Kolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaare. Mit 4 Figuren im Text	
M. Carey Lea, Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft. I.	
Karl Seubert, Über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide	
Karl Seubert und A. Dorrer, Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff. I. Mit Kurven im Text	
S. P. L. Sörensen, Kritische Präparatenstudien	
Valerian von Klecki, Kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben grossen Mengen von Eisen	
Valerian von Klecki, Über die Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure	
Ludwig Staudenmaier, Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate	
Karl Seubert und A. Dorrer, Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff. II. Mit Kurven im Text	
Carl Friedheim, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. VII. Mitteilung	
J. M. van Bemmelen, Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds. Mit 2 Figuren im Text	

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie	94, 237, 309, 397,
Anorganische Chemie	96, 239, 311, 399,
Analytische und angewandte Chemie	100, 249, 316, 402,
Mineralogie und Krystallographie	103, 322, 407,
<hr/>	
Bücherschau	104, 323, 409,
Berichtigung	
Sachregister	
Autorenregister	



Über die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen.

Von

JULIUS PETERSEN.

Mit 4 Figuren im Text.

Durch eine Reihe Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung einiger Hydrazindoppelsalze wurde ich dazu veranlasst, eine leichte Methode für die Bestimmung des Hydrazins in solchen Verbindungen zu suchen. Die Verbrennungsanalyse, die sonst die einzige vollkommen zuverlässige ist, muß hier besonders sorgfältig ausgeführt werden, wovon CURTIUS¹ schreibt: „Die Verbrennungsanalysen der Hydrazinsalze müssen mit großer Vorsicht ausgeführt werden, da bei der gewaltsamen Zersetzung während des Schmelzens sich viele Oxydationsstufen des Stickstoffes bilden,“ und die andere Methode, die CURTIUS an dem Bichlorid angewandt hat, scheint nicht die Anforderungen vollständiger Genauigkeit zu befriedigen. Nach dieser Methode wird der in Freiheit gesetzte Stickstoff bestimmt, indem die Hydrazinverbindung mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorid gekocht wird. Die Reaktion ist dann nach CURTIUS:



Der Stickstoff wird mittelst eines zu anderen Zwecken konstruierten Apparates² aufgesammelt und bestimmt. Es wurden nur zwei Analysen angeführt, die durchschnittlich 1% zu hoch in der Stickstoffbestimmung sind. Außer dieser Methode liegt noch eine Titrimethode vor, die jedoch nur bei dem Hydrat angewandt werden kann. Sie ist auf folgende Reaktion basiert:



Da man hier das Hydrat haben muß, hat die Methode keine allgemeine Bedeutung.

Zumal nun die am meisten hervorragende Eigenschaft der Hydrazinverbindungen ihr Reduktionsvermögen ist, so untersuchte ich dieses

¹ *Journ. pr. Chem.* 147, 37. 1889. ² *Journ. pr. Chem.* 146, 418. 1888.

³ *Journ. pr. Chem.* 150, 539. 1890.

Verhältnis gegen zwei allgemein benutzte Flüssigkeiten, nämlich gegen die FEHLINGSche Flüssigkeit und gegen eine Lösung von übermangansaurem Kalium.

Methode I.

Versuche mit der FEHLINGSchen Flüssigkeit.

Eine Reihe Titrationsen mit kochender FEHLINGScher Flüssigkeit deutete ganz sicher darauf hin, daß der Prozeß sich nach folgender Gleichung vollzieht:



es gelang mir aber nicht, durch diese Titration völlig konstante Resultate zu bekommen. Dagegen wird dieses leicht durch Bestimmung des entwickelten Stickstoffes erreicht auf folgende Weise (Figg. 1 und 2):

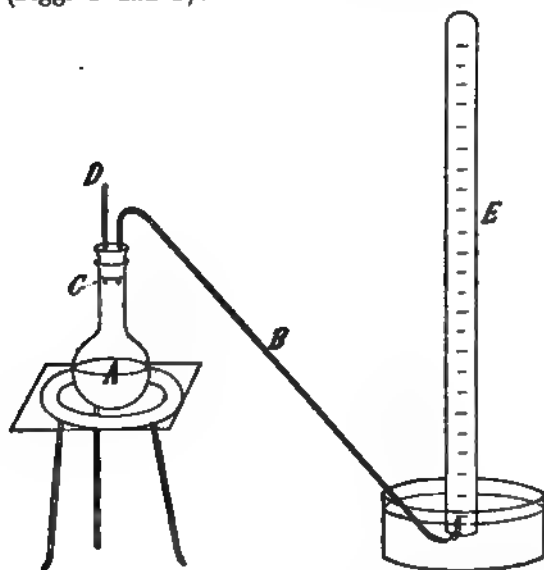


Fig. 1.

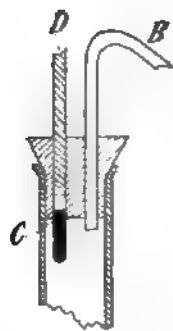


Fig. 2.

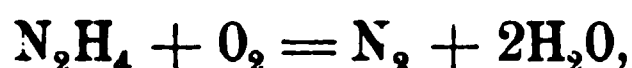
A ist ein ca. 125 ccm fassendes Kölbchen. In diesem Kölbchen wird ein Überschuss der FEHLINGSchen Flüssigkeit, mit Wasser bis ca. 60 ccm verdünnt, zum Kochen gebracht, wodurch die Luft des Kölbchens und der Röhre B ausgetrieben wird. Ist alle Luft ausgetrieben, so wird die Messröhre E, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, über die Mündung der Röhre B gebracht, und mittelst des Glastabes D das Gläschen C, welches die Substanz enthält, in das Kölbchen geschoben, indem man gleichzeitig die Lampe einen Augenblick entfernt der heftigen Stickstoffentwicklung wegen, die

sogleich eintritt. Nach kurzem Kochen ist aller Stickstoff in *E* getrieben, und die Bestimmung wird nun auf gewöhnliche Weise ausgeführt. *C* ist eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von ca. $\frac{3}{10}$ ccm Inhalt. Sie wird fast vollständig mit abgewogener Substanz gefüllt, indem man sie während des Wägens z. B. in einem Korke anbringt (Fig. 3). Vor dem Versuche wird *C* ein Stück durch die eine Durchbohrung des Kautschukstopfens mittelst des Glasstabes *D* geführt. Beide müssen luftdicht an den Kautschukstopfen anschließen. Da das Gläschen *C* nicht bis an den Rand gefüllt werden darf und sich auch zwischen den einzelnen Krystallen ein wenig Luft befinden wird, habe ich eine Korrektur von $\frac{1}{10}$ ccm in die aufgesammelte Stickstoffmenge eingeführt.



Fig. 3.

Die Oxydation geht völlig nach folgender Gleichung vor sich:



wie die unten stehenden Analysen des Hydrazinsulfats zeigen.

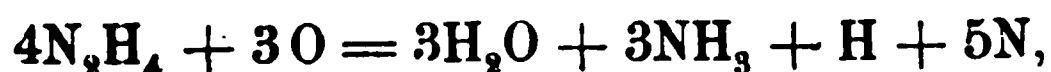
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	I	II	III	IV	V
Berechnet: 21.54% N.	Gefunden: 21.59%	21.78%	21.49%	21.66%	21.74% N.
I. 0.3900 g Hydrazinsulfat	gab 71.2 ccm N bei 16.8° und 772 mm oder 67.1 ccm N bei 0° und 760 mm.				
II. 0.3869 g Hydrazinsulfat	gab 72.8 ccm N bei 18° und 763.5 mm oder 67.2 ccm N bei 0° und 760 mm.				
III. 0.2358 g Hydrazinsulfat	gab 43.5 ccm N bei 18.5° und 769 mm oder 40.4 ccm N bei 0° und 760 mm.				
IV. 0.2265 g Hydrazinsulfat	gab 43.4 ccm N bei 20.8° und 755.5 mm oder 39.1 ccm N bei 0° und 760 mm.				
V. 0.2205 g Hydrazinsulfat	gab 41.9 ccm N bei 18.2° und 755 mm oder 38 ccm N bei 0° und 760 mm.				

Wie die Analysen zeigen, ist es eine völlig zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins.

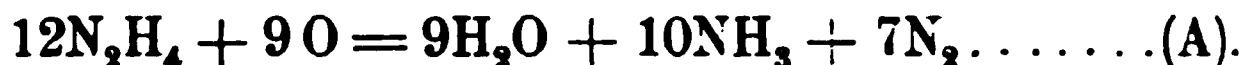
Methode II.

Versuche mit Kaliumpermanganatlösung.

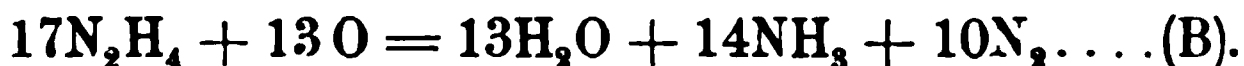
Mit einer willkürlichen Lösung von Kaliumpermanganat überzeugte ich mich zuerst davon, daß man durch Oxydation in heißer, schwefelsaurer Lösung konstante Resultate erreicht, so daß eine Titration überhaupt möglich ist. Darauf suchte ich, das Reduktionsvermögen des Hydrazins durch eine Lösung von bekannter Stärke zu bestimmen. Ich fand, daß $4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ca. 3 O (durchschnittlich 3.04) verbrauchen. Stellt man hierfür eine Gleichung auf, so bekommt man



oder, da kein Wasserstoff frei werden kann,



Nun wird unten durch eine Reihe von Analysen bewiesen werden, daß der Prozeß sich indessen nach folgender Gleichung vollzieht:



Die letzte Gleichung (B) ist doch von (A) nur wenig verschieden, indem $17 : 13 = 12 : 9.18$ (vergl. oben $3 \times 3.04 = 9.12$). In der schwefelsauren Lösung ist also der Prozeß:



Daß Stickstoff entwickelt und Ammoniak gebildet wird, ist leicht qualitativ nachzuweisen. Daß der Prozeß sich ferner nach obenstehender Gleichung vollzieht, läßt sich von drei Gesichtspunkten aus beweisen, nämlich durch die quantitative Bestimmung sowohl des für die Titration verbrauchten Sauerstoffes, als des gebildeten Ammoniaks, sowie aus der entwickelten Stickstoffmenge. Nach allen drei Punkten wird die Richtigkeit der Gleichung bewiesen werden.

Die Titration wird auf gewöhnliche Weise ausgeführt, wobei jedoch zu bemerken ist, daß sich eine schwache, rote Färbung der Flüssigkeit sehr leicht ziemlich lange hält, ohne daß man daraus schließen darf, daß ein Überschuss von Kaliumpermanganat zugesetzt ist. Dieses ist erst dann der Fall, wenn die Flüssigkeit stärker und stärker gefärbt wird durch Zusetzen von mehr Kaliumpermanganatlösung unter gleichzeitigem Umrühren, und jetzt wird sogleich mit Oxalsäure (oder Ammoniumoxalat) zurücktitriert. Die Flüssigkeit, in welcher die Titration ausgeführt wird, muß 60—70° heiß sein und ca. 10% H_2SO_4 enthalten. Zwischen 6—12% H_2SO_4 in der Flüssigkeit bewirkt keine merkbare Änderung in der Titration, während mehr Schwefelsäure dieselbe stört, teils weil die heiße stärkere Schwefelsäure mit KMnO_4 Sauerstoff entwickelt, teils auch weil das Reduktionsvermögen des Hydrazins in der stärker angesäuerten Flüssigkeit ein größeres ist. Es zeigt sich jedenfalls, daß Hydrazinsulfat, in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst und darauf mit KMnO_4 oxydiert, völlig zu Wasser und Stickstoff oxydiert wird, indem die darauf folgende Destillation mit Natronlauge keine Spur von Ammoniak giebt. Eine geringere Säuremenge ist auch zu vermeiden, da es sich durch Versuche gezeigt hat, daß eine wässrige Lösung des Hydrazinsulfats $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, also ohne Zusatz von Schwefelsäure, mehr als doppelt so viel Kaliumpermanganat verbrauchte, als

die Gleichung B in passend schwefelsaurer Lösung erfordert. Nach diesem reichlichen Zusatz von Kaliumpermanganat wurde die Flüssigkeit trübe, indem sich Manganoxyde ausschieden. Die Oxydation geht also auch in diesem Falle weiter, wenn auch nicht so weit, wie in der heißen, konzentrierten Schwefelsäure. Hält man sich aber an 6—12% H_2SO_4 , so wird der Prozess sich nach der Gleichung B vollziehen. Folgende Analysen, bei denen die Substanz in 100 ccm Wasser + 10 ccm H_2SO_4 aufgelöst wurde, zeigen die Richtigkeit der Gleichung, den Sauerstoff betreffend:

In $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ befinden sich 21.54 % N. Berechnet nach der verbrauchten Sauerstoffmenge mit Gleichung B als Grundlage, fand ich:

I	II	III	IV	V	VI	VII
21.42%	21.57%	21.47%	21.61%	21.51%	21.62%	21.61% N.

Die Kaliumpermanganatlösung, die zu Analyse I—V benutzt wurde, enthielt 0.01336 g disponiblen Sauerstoff auf 20 ccm und die Lösung für VI—VII 0.012738 g disponiblen Sauerstoff auf 20 ccm.

I. 0.3263 g Hydrazinsulfat	verbrauchte	45.72 ccm
II. 0.2008 "	"	28.25 "
III. 0.2625 "	"	36.87 "
IV. 0.2131 "	"	30.13 "
V. 0.2175 "	"	30.6 "
VI. 0.1727 "	"	24.43 "
VII. 0.1548 "	"	22.95 "

Um auch nach den anderen Gesichtspunkten die Richtigkeit der Gleichung festzustellen, versuchte ich darauf, die entwickelte Stickstoffmenge zu bestimmen, und benutzte dazu denselben Apparat, wie bei Methode I, indem das Kölbchen nun die schwefelsaure Lösung des Hydrazinsulfats enthielt, während festes Kaliumpermanganat sich im Gläschen C befand. Es zeigte sich indessen sogleich, daß die Bestimmungen zu hoch und nicht konstant wurden. Ich nahm an, daß es von einer schwachen Sauerstoffentwicklung herrührte, die von der Einwirkung der schwachen, heißen Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat verursacht wurde. Um mich davon zu überzeugen, machte ich einen Versuch ohne Hydrazinsulfat nur mit schwacher Schwefelsäure im Kölbchen, und nach dem Auskochen und dem Hineinwerfen von Kaliumpermanganat zeigte sich auch eine schwache Gasentwicklung; das entwickelte Gas war Sauerstoff. Wenn die Stickstoffmenge bestimmt werden sollte, so mußte also der Sauerstoff erst absorbiert werden. Dieses wurde mittelst BUNTES Bürette auf folgende Weise (Fig. 4) ausgeführt: Im Kölbchen befindet sich Hydrazinsulfat in der schwachen Säure (10 %) gelöst, und während des

Kochens steht der Hahn *H* in der Stellung *I*. Die ganze Bürette ist mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt und der Hahn *K* steht offen, indem die untere Spitze der Bürette ins Wasser taucht.

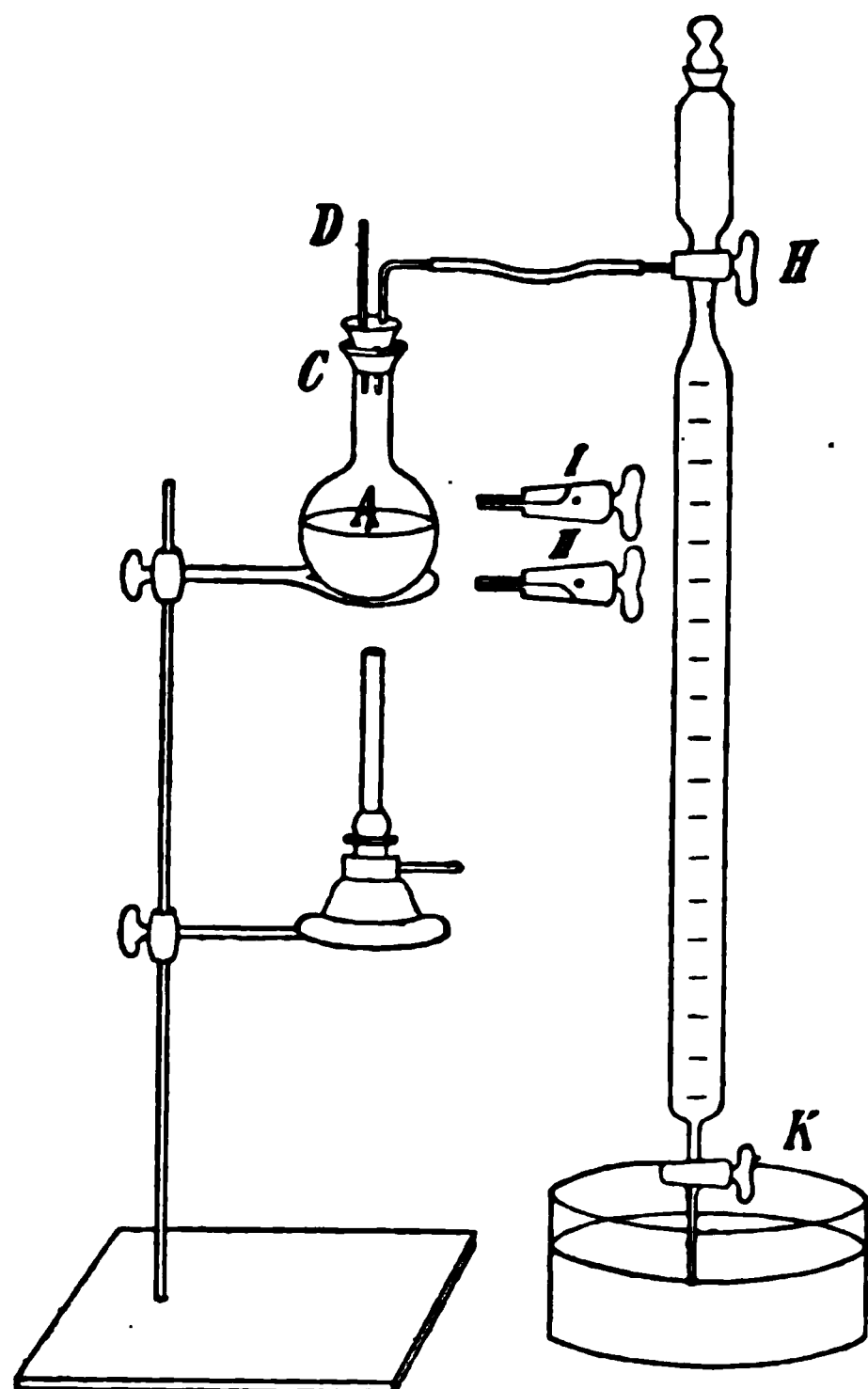


Fig. 4.

Ist die Luft ausgetrieben, so wird der Hahn *H* schnell in die Stellung *II* umgedreht und die Substanz hineingeworfen. Der sauerstoffhaltige Stickstoff kann dann nach Verlauf des Prozesses in der Bürette mit sauerstoffabsorbierender Flüssigkeit behandelt und der Stickstoff wie gewöhnlich bestimmt werden.

Nach der Gleichung B berechnet, sollte sich 12.67% Stickstoff entwickeln. Ich fand:

I	II
12.79% N	12.67% N

I. 0.5155 g Hydrazinsulfat gab 57.8 ccm N bei 18° und 751 mm, oder 52.48 ccm N bei 0° und 760 mm.

II. 0.4300 g Hydrazinsulfat gab 47.8 ccm N bei 19.8° und 757.5 mm, oder 43.4 ccm N bei 0° und 760 mm.

Endlich blieb noch die Bestimmung der Ammoniakmenge in der oxydierten Lösung, was ich auf die gewöhnliche Weise durch Destillation mit Natronlauge, Auffangen des Destillates in $\frac{1}{20}$ normaler Schwefelsäure und Zurücktittieren mit $\frac{1}{20}$ normaler Natronlauge ausführte. Zwei solche Analysen ergaben folgende Resultate, als Prozent-Stickstoff der nach B berechneten Menge Ammoniak berechnet:

	I	II
Berechnet:	8.87 % N	8.87 % N
Gefunden:	8.88 % N	8.95 % N

Stellen wir nun die Resultate zusammen, indem wir die Mittelwerte der Analysen anführen, so fordert Gleichung B

	Nach dem bei der Titration verbrauchten Sauerstoff	Freien Stickstoff	Als Ammoniak
	21.54 % N	12.67 % N	8.87 % N
Ich fand:	21.54 % N	12.73 % N	8.93 % N

Aus obigen Versuchen geht also hervor, daß das Reduktionsvermögen des Hydrazins in passend schwefelsaurer Lösung (6—12%) konstant ist, und daß die Gleichung



trotz ihrer wenig ansprechenden Form doch eine völlig zuverlässige Grundlage für eine Titration bildet.

Als eine Probe der Verwendbarkeit der beiden Methoden will ich nur noch ein paar Analysen des Hydrazincadmiumsulfats, $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4$, angeben. Das Salz enthält 15.14% N; ich fand:

Nach Methode I

15.23 % N.

Nach Methode II

15.24 % N (Mittelwert von zwei Analysen).

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1893.

Über die quantitative Trennung von Jod, Brom und Chlor, sowie im besonderen über die Bestimmung des Broms in natürlichen Salzsoolen und Mutterlaugen.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.

Mit einer Figur im Text.

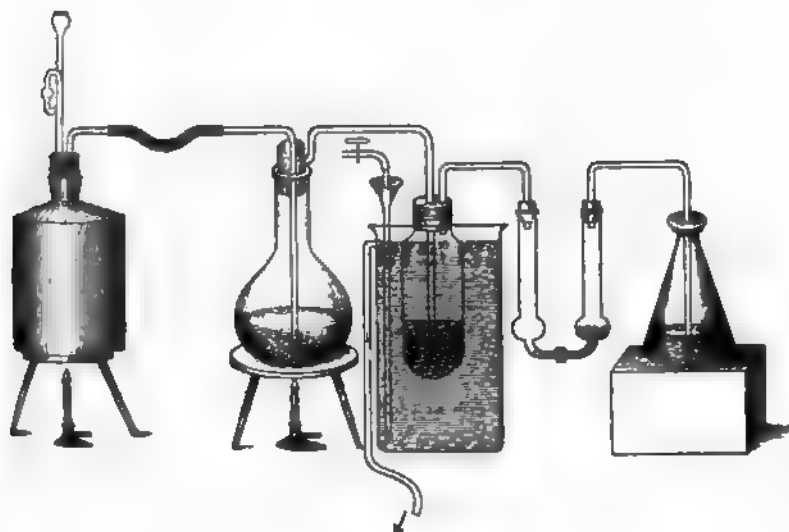
Die quantitative Abscheidung und Austreibung des Broms neben Chlor durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung¹ nehmen wir jetzt, gestützt auf zahlreiche Beobachtungen und Erfahrungen, unter den im folgenden beschriebenen, verbesserten Bedingungen vor.

Zunächst zeigte sich bei dieser Trennung die Notwendigkeit, ziemlich konzentrierte Flüssigkeiten anzuwenden, da bei einer zu grossen Verdünnung die Zersetzung nur langsam und unvollständig von statten geht. Ein vermehrter Zusatz von Essigsäure begünstigte ebenfalls den Verlauf der Reaktion. Ferner erwies es sich als am sichersten, die Destillation in einem Dampfstrom auszuführen (ein blosses direktes Abdestillieren genügte nicht immer) und dieselbe nach dem Verschwinden der zuerst auftretenden Bromdämpfe noch länger fortzusetzen, da die völlige Austreibung geringer, in Flüssigkeiten gelöster Brommengen trotz der grossen Flüchtigkeit dieses Halogens immerhin geraume Zeit beansprucht. Eine Hauptbedingung des guten Gelingens ist endlich in der Verwendung einer ganz reinen, von Beimengungen völlig freien Essigsäure zu suchen, wie im allgemeinen in dem ausschliesslichen Gebrauch vollkommen reiner Reagentien, da ja schon ein geringer Chlorgehalt bei der Menge der anzuwendenden Zusätze einen grösseren Fehler verursachen würde.

Als Vorlage bedienen wir uns gegenwärtig, weil bei mehreren Destillationen die früher hierzu benutzten Flaschen infolge der starken Abkühlung häufig zersprangen, eines birnförmigen, dünn-

¹ Conf. unsere früheren Arbeiten *diese Zeitschr.* 1, 144 u. 245.

wandigen Glasgefäßes von ca. 550 ccm Inhalt, welches sich in jeder Hinsicht bewährt hat. Außerdem schalten wir noch zwischen das Hauptabsorptionsgefäß und den am Ende befindlichen Erlenmeyer-Kolben ein PÉLIGOT-*U*-Rohr ein, in welchem sich ebenfalls 20 ccm der alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung befinden, während der Erlenmeyer selbst nur mit etwas verdünnter Natronlauge, der man einige Kubikcentimeter Ammoniak zusetzt, versehen wird. Jedes Entweichen von Brom im Schlußgefäß mußte sich so durch Auftreten von Bromammonium-Dämpfen sofort erkennen lassen, was wir bei einem normalen Gange der Destillation übrigens niemals beobachteten. Der Inhalt dieses Erlenmeyer-Kolbens wurde mit dem Inhalt der übrigen Vorlagen erst nach Zersetzung von dessen überschüssigem



Wasserstoffsuperoxyd durch genügendes Eindampfen vereinigt, um etwa gebildetes unterbromigsaures Natron vor der Fällung mit Silberlösung in Natriumbromid überzuführen, eine wohl kaum nötige Vorsichtsmaßregel.

Die allergenauesten Resultate gab uns das nachstehende Mischungsverhältnis: Je 0.25 g Kaliumbromid und Natriumchlorid, gelöst in 50 ccm Wasser, verdünnt mit 60 ccm 30%iger Essigsäure, darauf versetzt mit einer gesättigten Lösung von 1 g Kaliumpermanganat und schließlich im Dampfstrom mindestens eine Stunde gekocht.

Obenstehend eine Skizze des von uns benutzten Apparates.

Feststellung der praktischen Brauchbarkeit unserer Halogen-Trennungsmethode, speziell zur direkten quantitativen Bestimmung des Bromgehaltes natürlicher Salzsoolen etc.

Obige Wässer, sowie im besonderen die bei der Salzgewinnung restierenden Mutterlaugen enthalten zum Teil bedeutende Mengen Chlorcalcium. Eine direkte Bestimmung des Broms nach der von BERGLUND¹ angegebenen Brommethode ist daher hier ohne vorherige Entfernung der Calciumverbindung unmöglich, da das neben Kaliumpermanganat zur Verwendung kommende saure schwefelsaure Kalium sofort umgesetzt werden würde. Aus gleicher Ursache kann im vorliegenden Falle die von WHITE vorgeschlagene und neuerdings von SCHIERHOLZ² geprüfte Modifikation nicht in Anwendung gebracht werden, denn dieselben nehmen zur Isolierung des Broms an Stelle des Monokaliumsulfats Aluminiumsulfat.

Aber die von uns gewählte Essigsäure mußte auch bei Mutterlaugen und anderen natürlichen Bromsalzlösungen ihren Zweck erfüllen. Wir stellten also zunächst einen Versuch mit Kreuznacher Mutterlauge an, erhielten jedoch bei den ersten Analysen etwas zu hohe Werte, bis wir den Versuch in der folgenden Weise modifizierten. Offenbar lagen vor allem zu konzentrierte Flüssigkeiten vor (die Kreuznacher Mutterlauge enthält z. B. 30% feste Bestandteile). Durch eine richtige Verdünnung konnte man sicher hoffen, zum Ziele zu gelangen. Wir verdünnten daher zuerst 50 ccm der Mutterlauge mit 25 ccm Wasser, gaben sodann 5 ccm starke Natronlauge, darauf 60 ccm Essigsäure (30%ig), sowie 1.5 g Kaliumpermanganat in wässriger Lösung hinzu und führten nun die Abdestillation des Broms in der oben beschriebenen Weise aus. Auf den minimalen Jodgehalt der Lauge wurde hierbei keine Rücksicht genommen.

Analysen-Resultat. — Spez. Gew. der Lauge = 1.3095. — 50 ccm Lauge gaben = 0.9541 g AgBr = 0.4680 MgBr₂ = 0.714%.

I.		II.	
MgBr ₂ -Gehalt der Kreuznacher Mutterlauge nach früheren Bestimmungen:		MgBr ₂ - Gehalt nach unserer Methode = 0.714%.	
BUNSEN	= 0.532%;	Mehrere gesondert nach indirekten Methoden von uns ausgeführte Bestimmungen ergaben im Durchschnitt = 0.640%. —	
POLSTORF (1852)	= 0.688 „		
MOHR (1854)	= 0.767 „		
FEHLING	= 0.615 „		
H. ASCHOFF (1878)	= 0.765 „		

¹ Zeitschr. anal. Chem. 18, 443. — ² Monatshefte d. Chem. 13, 1.

Wir wandten uns nunmehr zu Bestimmungen des Bromgehaltes mehrerer anderer Mutterlaugen und verfahren dabei immer in der Weise, daß wir, falls das spez. Gew. der Flüssigkeiten ein sehr hohes war, dieselben mindestens bis zu einem spez. Gew. 1.20 verdünnten und jedesmal vor dem Zusatze der Essigsäure 5—10 ccm Natronlauge zufügten. Versuche, die Essigsäure durch Natriumacetat zu ersetzen, gaben wir auf, da dieses käufliche Präparat häufig die Resultate beeinträchtigte, also aus nicht genügend reiner Essigsäure hergestellt war.

Mutterlauge aus Dürkheim in der Rheinpfalz.

Diese Mutterlauge bildete eine schwach gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.228. Sie hinterließ beim Eindampfen 26.39% festen, erhebliche Mengen von Calciumchlorid enthaltenden Rückstand, so daß also eine ziemlich stark eingedampfte Lauge vorlag. Die Analyse wurde unter Beachtung des angegebenen Verdünnungsgrades ausgeführt. Zur Kontrolle bestimmten wir hier, wie auch bei der folgenden Analyse, den Bromgehalt unter sorgfältigster Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln nach der von FEHLING angegebenen, sehr viel Zeit beanspruchenden Methode.

Resultate. — Direkte Bestimmung: 50 ccm Mutterlauge gaben 0.1732 g $\text{AgBr} = 0.08435$ $\text{MgBr}_2 = 0.1374\%$.

Indirekte Methode: Das aus 25 ccm der Lauge erhaltene Silberchloridbromid verlor im Chlorstrome = 0.0204 g, entsprechend 0.0861 g $\text{AgBr} = 0.0421$ g $\text{MgBr}_2 = 0.1371\%$.

Zusammenstellung.

- | | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1. Eine frühere Bestimmung aus dem BUNSENSchen Laboratorium ergab | = 0.1680% MgBr_2 ; |
| 2. die indirekte Methode lieferte | = 0.1371 „ „ |
| 3. unsere Destillationsmethode | = 0.1374 „ „ |

Mutterlauge aus Bad Nauheim.

Dieselbe erhielten wir durch die gütige Vermittelung des Herrn Bergrat WEISS in Nauheim. Die Lauge bildete eine ziemlich stark gefärbte ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.351. Es lag somit ein sehr stark eingedicktes Präparat vor.

Resultate.

Direkte Bestimmung = 0.1800% MgBr_2 ;
indirekte Methode = 0.2013 „ „

Wie wir richtig voraussetzten, hat sich unsere direkte Halogen-trennungsmethode auch für die speziellen Aufgaben der Wasser-

analyse ausgezeichnet bewährt. Gerade bei Gegenwart grösserer resp. relativ grösserer Mengen von Chlorverbindungen scheint die Austreibung des Broms sogar schneller und glatter zu gehen, als bei nur geringem gleichzeitigen Chloridgehalte.

Anhang.

Über die quantitative Bestimmung der Blausäure durch Destillation. Dieselben.

Im Anschluß an die vorstehende Untersuchung möchten wir noch an dieser Stelle darauf hingewiesen haben, daß man unsere zur Halogentrennung konstruierten Destillationsapparat auch zur quantitativen Bestimmung der Blausäure mit dem größten Vorteil verwenden kann, indem sich aus mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeiten die Cyanwasserstoffsäure leicht durch Destillation mittelst eines Dampfstromes austreiben und in verdünnter Natronlauge vollständig absorbieren läßt, aus welcher man später die Säure als Silbercyanid fällt und den Niederschlag in eine Asbestfilter zur Wägung bringt. Eine solche Isolierung und so genaue quantitative Wägung der Blausäure ist vielleicht in toxiologischen Fällen von Bedeutung. Wir führten eine derartige Bestimmung der Blausäure in einem mit Kaliumcyanid vergifteten Bie aus. Demselben waren 0.2 g eines 95%igen Präparates zugesetzt. Die Hälfte der vorhandenen Flüssigkeit lieferte bei der Destillation 0.1960 g AgCy oder 0.3920 g für die ganze Menge, entsprechend 0.1900 g KCy, ein Resultat, was die große Genauigkeit der Methode verbürgt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1893.

Ein krystallinisches wolframsaures Chromoxyd.

Von

EDGAR F. SMITH und HERMAN L. DIECK.

Zweifach chromsaures Kali wurde zu einem äquivalenten Gewicht von Wolframsäure gegeben und die Mischung erhitzt; die Masse schmolz zusammen und wurde so lange in diesem Zustande erhalten, bis die Gasentwicklung aufhörte. Der eingehaltene Wärmegrad war niemals höher, als zum Flüssighalten der Mischung nötig war. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze so lange mit Wasser behandelt, bis letzteres nichts mehr aufnahm. Zum Auswaschen wurden sodann Natronlauge und Ammoniakwasser verwendet und diese zuletzt durch reines destilliertes Wasser ersetzt. Die gründlich ausgewaschene Substanz wurde sorgfältig bei 100° getrocknet. Dieselbe hatte eine dunkelbraune Farbe und ergab bei der Prüfung unter dem Mikroskop die Gegenwart von nadelförmigen, braungefärbten Krystallen von orthorhombischer Form; neben ihnen traten grüengefärbte Krystalle auf, welche allem Anschein nach demselben Krystallsystem angehörten.

Das Krystallgemenge wurde der Einwirkung von Königswasser eine Stunde lang ausgesetzt, hierauf filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Eine Untersuchung des braunen Rückstandes ergab, daß die grünen Krystalle aufgelöst und die braungefärbten allein zurückgeblieben waren. Demnach hatte die Säure die letzteren nicht angegriffen.

Zwei abgewogene Portionen der gemischten Krystalle wurden mit Königswasser behandelt, die sauren Lösungen verdampft, die Rückstände in Wasser aufgelöst und die wässerigen Lösungen mit Ammoniak behandelt. Es schlug sich dabei Chromoxyd nieder. Beim ersten Versuche betrug die erhitzte Oxydmenge 2,89% und beim zweiten 2,92% der ursprünglichen Mischung.

Eine genügende Menge reiner brauner Krystalle wurde zum Zweck der Analyse dargestellt und ihre Zersetzung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel herbeizuführen gesucht. Mehrere Versuche dieser Art ergaben jedoch, daß dieses Verfahren nur wenig Aussicht auf eine zufriedenstellende Analyse verhieß. Digerieren mit Flußsäure gab ebenfalls ein unbefriedigendes Resultat, da die Säure das Material nicht vollständig zu zersetzen im stande war.

Wir erhitzten daher Teile der Substanz im Wasserstoffstrome, oxydierten den Rückstand mittelst Königswasser, verdampften

zur Trockne und behandelten den Rückstand mit Ammoniakwasser. Dabei wurden bedeutende Mengen von Wolfram entfernt; ein großer Teil blieb jedoch mit Chrom vereinigt, so daß eine Trennung von letzterem fast unmöglich erschien. Die Mischung von Wolfram- und Chromoxyden wurde daher zum zweiten Male im Wasserstoffstrom erhitzt und wiederum mit Königswasser behandelt. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis kein Wolfram mehr ausgezogen werden konnte. Als Summe der verschiedenen Teile von Wolframsäure ergab sich 88.37% WO_3 . Das vordem mit dieser Quantität Wolframsäure gemengte Chromoxyd ergab nach sorgfältiger Reinigung 11.75%. Da sich diese Methode als langwierig und zeitraubend erwies, entschlossen wir uns, das Zusammenschmelzen des braungefärbten Materials mit einer Mischung von reinem kohlensauren Natron und salpetersaurem Kali zu versuchen, zumal wir uns vorher überzeugt hatten, daß das Produkt keines der Alkalimetalle enthielt.

Die Schmelze wurde mit Wasser behandelt, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Wolframsäure schied sich aus. Der Rückstand wurde mit Säure befeuchtet, wiederum eingedampft und mit Säure digeriert. Derselbe hinterließ reine Wolframsäure, welche abfiltriert, gewaschen und gewogen wurde. Sie betrug 88.08%. Das in dem Filtrate vorhandene Chromoxyd betrug nach der Fällung und Reinigung 12.10%. Beim Wiederholen dieses Verfahrens mit frischen Teilen der Substanz erhielten wir Resultate, welche mit den eben angeführten übereinstimmten, so daß wir überzeugt sind, daß dieselben die wahre Zusammensetzung der braunen Krystalle angeben. Indem wir das Mittel der Prozentzahlen beider, obiger Analysen für unsere Berechnung annehmen, ergibt sich als wahrscheinlichste Formel: $1\text{Cr}_2\text{O}_3; 5\text{WO}_3$ oder $\text{Cr}_2\text{O}_3.5\text{WO}_3$.

	Berechnete %	Gefundene %
WO_3	88.40	88.37—88.08
Cr_2O_3	11.59	11.75—12.10

Die bis jetzt dargestellten Salze von Wolframsäure und Chromoxyd¹ sind sämtlich wasserhaltig und durch doppelte Zersetzung auf feuchtem Wege erhalten worden. Das Salz, welches wir beschrieben haben, ist, soweit uns bekannt, das erste seiner Art.

Universität von Pennsylvanien, den 15. Juni 1893.

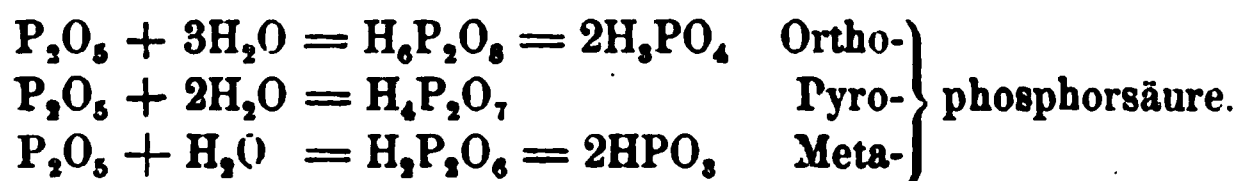
Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1893.

¹ *Fremys Encyclopédie chimique*, Tome III. 166.

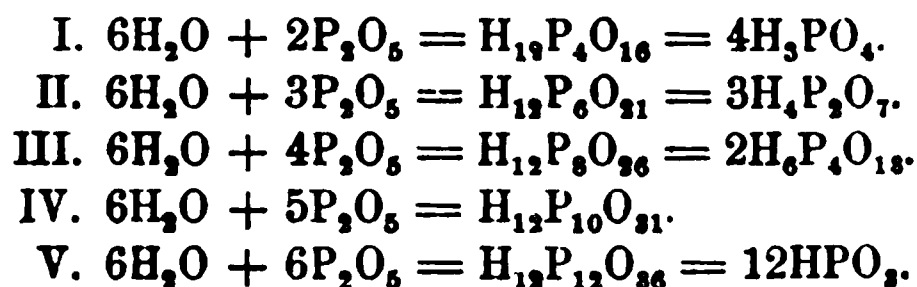
Über hexametaphosphorsaure Salze.

Von
HUGO LÜDERT.

Die vielen Verschiedenheiten, welche sich in der Entstehungsweise und den Eigenschaften derjenigen Säuren zeigen, welche man alle als Phosphorsäuren bezeichnet, haben schon früh zu einer Scheidung der einzelnen Abarten in drei Klassen von Säuren geführt, denen man die Namen „gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure“ beigelegt hat. Als Erklärung für den Unterschied, welcher unter diesen drei Säuren besteht, führte GRAHAM¹ zuerst den Umstand an, daß das Anhydrid der Phosphorsäure im stande sei, sich mit einem, zwei oder drei Molekülen Wasser zu verbinden und dementsprechend drei Reihen von Salzen zu bilden. So entstand die für diese drei Säurearten bekannte Reihe:



In dieser Erklärung sahen FLEITMANN und HENNEBERG² nur die Bestätigung einer Thatsache, vermochten jedoch eine Begründung für die Verschiedenheiten der einzelnen Phosphorsäuren in ihr nicht zu finden. Vielmehr gelangten sie zu dem Schlusse, die merkwürdige Erscheinung durch die Annahme einer „mehratomigen Phosphorsäure“ zu erklären und stellten der GRAHAM'schen Reihe eine zweite gegenüber, in der sie als Ausgangspunkt für alle Säuren eine gleiche Menge Basis annahmen:



Die Formel $6\text{H}_2\text{O} + 2\text{P}_2\text{O}_5$ würde die Zusammensetzung der Orthophosphorsäure, die Formel $6\text{H}_2\text{O} + 3\text{P}_2\text{O}_5$ diejenige der Pyro-

¹ Pogg. Ann. 82, 23. — ² Lieb. Ann. 65, 304.

phosphorsäure und die Formel $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{P}_2\text{O}_5$, endlich die der Metaphosphorsäure ausdrücken. Was nun die in dieser Reihe neu auftretenden Glieder III und IV betrifft, so ist es FLEITMANN und HENNEBERG gelungen, die Existenz derselben durch die Darstellung ihrer Salze zu beweisen und die etwaige Annahme, diese Salze könnten Doppelsalze oder Mischungen aus pyro- und metaphosphorsäuren Salzen sein, ausser Zweifel zu stellen.¹ Auch die Behauptung GERHARDTS,² diese Salze seien Pyrophosphate einer neuen Ordnung wurde durch die Arbeiten von UELSMANN³ widerlegt, welcher die Salze rein darstellte und analysierte. In neuerer Zeit sind fernere Salze von der Formel $\text{M}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ und $\text{M}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ von KRAUT und UELSMANN dargestellt worden und mit dem Namen Tetra- und Dekphosphate belegt worden. Auch ich werde in dem experimentellen Teile dieser Arbeit auf Verbindungen der ersten Zusammensetzung zurückkommen.

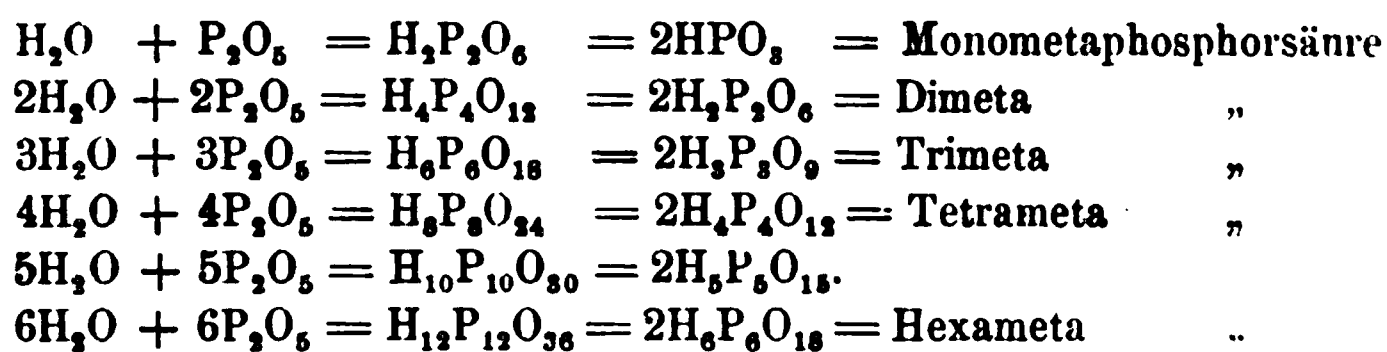
Die gewöhnliche Phosphorsäure ist ihrer Zusammensetzung H_3PO_4 zufolge im stande, als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen zu bilden; die Pyrophosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ als zweibasische Säure bildet zwei solcher Reihen, und die Zahl der dadurch möglichen phosphorsäuren Salze erreichte somit schon eine sehr hohe Zahl. Wenn demgegenüber die Metaphosphorsäure als einbasische Säure auf den ersten Blick als die einfachste von den dreien erschien, so ist gerade sie es, welche durch ihre höchst merkwürdigen Eigenschaften schon von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat. Sie ist nämlich im stande, eine sehr grosse Anzahl von Salzen zu bilden, welche alle dieselbe Zusammensetzung haben, ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach aber grundverschieden sind. In allen diesen Salzen ist das Verhältnis von Base zu Säure 1 : 1, und ihnen allen bringt die freie Säure Eiweiss zum Gerinnen, ein Beweis, dass Metaphosphorsäure vorliegt. Dabei zeigen sie aber in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, sowie in ihrer Entstehungsweise so abnorme Verschiedenheiten, dass ihnen unmöglich dieselbe Säure zu Grunde liegen kann.

Das Verlangen, für dieses verschiedene Verhalten der Metaphosphorsäure eine Erklärung zu finden, hat bald zu sehr eingehenden und wertvollen Arbeiten über diesen Gegenstand geführt und es sind namentlich THOMAS GRAHAM,⁴ MADRELL⁵ und HEINRIC

¹ Lieb. Ann. 65, S. 304. — ² Compt. rend. des travaux de chimie. [1849] 1

³ Lieb. Ann. 118, 99. — ⁴ Pogg. Ann. 32, 33. — ⁵ Lieb. Ann. 61, 53.

ROSE,¹ sowie besonders FLEITMANN und HENNEBERG,² welche Klarheit in diese Angelegenheit gebracht haben. Alle Genannten sind darin einig, den Grund für die Bildung von verschiedenen Modifikationen in dem Vorgange der Polymerie zu suchen, der ja auch schon bei der Cyansäure und anderen organischen Verbindungen zur Erklärung ähnlicher Erscheinungen gedient hatte. Es war namentlich FLEITMANN,³ welcher nach dem Vorgange der Einordnung der verschiedenen Phosphorsäuren in einem festen Rahmen nun auch für die Modifikationen der Metaphosphorsäure die folgende Reihe aufstellte:



Indem er von der Einheit ausging, nahm er die erste Modifikation als eine Verbindung von $1\text{H}_2\text{O} + 1\text{P}_2\text{O}_5 = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 = 2\text{HPO}_3$ an. Zugleich mit der Aufstellung dieser Reihe führte FLEITMANN eine neue Benennung der Säuren ein, indem er, unter Zugrundelegung der gleichen Sättigungskapazität für alle, den Namen Metaphosphorsäure auch für alle beibehielt, mit dem griechischen Zahlwort als Vorsilbe aber das entsprechende Vielfache der Säure bezeichnete.

Als Beweismittel für die Existenz dieser Säuren dienen, wie bereits erwähnt, die Arbeiten von ROSE, FLEITMANN und MADRELL, und es seien nun einige Angaben über die Darstellungsweise und die Eigenschaften der Salze der einzelnen Säuren und die daraus hervorgehenden Unterschiede erwähnt.

Schon GRAHAM⁴ hatte beobachtet, daß bei dem allmählichen Erhitzen des Natriummonophosphates sich drei verschiedene Produkte bilden. Denselben Erfolg erzielt man nach ROSE und FLEITMANN und HENNEBERG durch Erhitzen des phosphorsauren Natrium-Ammoniums (Phosphorsalz). Zuerst werden beim Erwärmen desselben Ammoniak und Wasser frei, und es entsteht eine trockene, weiße Salzmasse von stark saurer Reaktion (saures Natriumpyrophosphat):



Dann entweicht bei weiterem Erhitzen alles Wasser, und die saure Reaktion verschwindet. Wenn man in diesem Zustande die Schmelze mit Wasser auslaugt, so bleibt ein Teil derselben ungelöst — die

¹ Pogg. Ann. 76, 1. — ² Lieb. Ann. 65, 304.

³ Pogg. Ann. 78, 233 u. 338. — ⁴ Pogg. Ann. 32, 56.

erste oder unlösliche Abart —, während der Rest in Lösung geht — die zweite oder lösliche Abart. Läßt man jedoch die Hitze ohne Unterbrechung einwirken, bis das vollständig geschmolzene Salz eine klare, durchsichtige Masse bildet, und kühlt diese schnell kaltem Wasser ab, so erhält man die dritte oder glasige Abart, welche nach ihrem ersten Beobachter allgemein den Namen GRAHNSCHES SALZ erhalten hat. Der letzte Vorgang läßt sich, wenn man vom Krystallwasser absieht, durch folgende Formel ausdrücken:



Es ist also metaphosphorsaures Natrium entstanden, und diese Abart, so enthalten auch die lösliche und die unlösliche Abart eine besondere Modifikation der Metaphosphorsäure.

Betrachten wir zunächst die unlösliche Abart, so finden wir hier diejenige Säure, welche den ersten Platz in der FLEITMANNSCHE Reihe einnimmt, die Monometaphosphorsäure. Löst man nämlich das Salz, welches durch Schmelzen von Phosphorsalz in der eben beschriebenen Weise erhalten wird, in Essigsäure und fügt eine Lösung von Silbernitrat hinzu, so erhält man das Silbersalz der Monometaphosphorsäure.¹ Auf andere Weise entstehen ihre Alkalisalze nach FLEITMANN,² wenn die entsprechenden Basen mit Phosphorsäure in gleichen Äquivalenten geglüht werden. Derselbe Versuch vergebens, aus ihren Alkalisalzen Doppelsalze darzustellen, und schon aus der absoluten Unfähigkeit, solche zu bilden, auf die einfachste

weise die Zusammensetzung HPO_3 . Ihre Konstitutionsformel wäre $\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}$

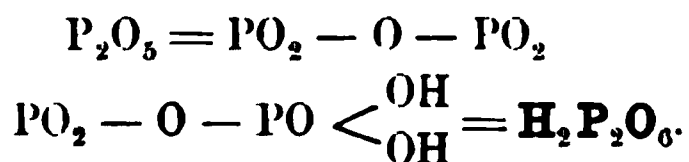
Salze der Dimetaphosphorsäure wurden zuerst von MADRELL und zwar durch Erhitzen und Abdampfen von überschüssiger Phosphorsäure mit den Lösungen verschiedener Metallsalze bei ca. 316°, dargestellt. Nach einer neuen Arbeit von GLATZEL⁴ ist noch vorteilhafter, nur einen geringen Überschuss von Phosphorsäure (ca. 1% mehr als die berechnete Menge) anzuwenden, da dann die Temperatur unbeschadet der guten Ausbeute auf 400° steigen kann. Die auf diese Weise erzielten Salze bilden amorphe Pulver, die in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und nur von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen werden. Um aus diesen unlöslichen Salzen zunächst lösliche und dann Doppelsalze darstellen zu können

¹ Lieb. Ann. 61, 53. -- ² Pogg. Ann. 78, 360 u. 362.

³ Lieb. Ann. 61, 53.

⁴ Inaug.-Dissert. von ALWIN GLATZEL. Würzburg 1880.

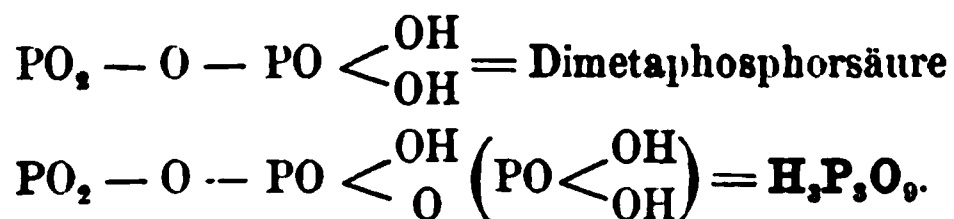
erhielt FLEITMANN lösliche Alkalisalze durch Zersetzung mit Schwefelalkalien, und aus diesen entstanden durch Umsetzung mit Metalloxyden die betreffenden Metallsalze. Diese Salze zeigten zum Unterschied von den früheren pulverigen und wasserfreien Salzen krystallinische Beschaffenheit und waren wasserhaltig. Man könnte nun annehmen, daß bei der Zersetzung mit Schwefelalkalien eine Veränderung der Säure der betreffenden Metaphosphate stattgefunden hätte. Daß dies jedoch nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß die wasserhaltigen Salze durch gelindes Glühen wieder in dieselben wasserfreien übergeführt wurden. Bei der Darstellung von Doppelsalzen aus den löslichen, wasserhaltigen Salzen fand FLEITMANN, daß sich immer nur ein Äquivalent einer Basis mit einem Äquivalent einer anderen vereinigt, und wies somit nach, daß der Säure die Molekularformel $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ zukäme und daß sie mit Recht den Namen Dimetaphosphorsäure verdiene. Seine Annahme jedoch, daß die Bildung ihrer Salze stets an die Gegenwart bestimmter Metalloxyde, nämlich derjenigen von Cu, Zn und Mn geknüpft sei, wurde durch die Arbeit GLATZELS entkräftet, welcher zeigte, daß fast alle Metalloxyde unter den erforderlichen Bedingungen Dimetaphosphate liefern. Ihre Konstitutionsformel leitet sich aus derjenigen des Phosphorsäureanhydrids ab, indem ein Sauerstoff durch zwei Hydroxyle ersetzt wird:



Die dritte Modifikation der Metaphosphorsäure, die Trimetaphosphorsäure, findet sich in dem durch Schmelzen von Phosphorsalz erhaltenen Salze, das oben als zweite oder lösliche Abart bezeichnet wurde. Unterbricht man nämlich das Erhitzen des phosphorsauren Natrium-Ammoniums in dem Augenblicke, wo die saure Reaktion aufhört, und läßt die Lösung des auf diese Weise gewonnenen Salzes verdunsten, so scheiden sich Krystalle aus, welche aus trimetaphosphorsaurem Natrium bestehen. Durch Umsetzung dieses Salzes mit Metallsalzen stellten FLEITMANN und HENNEBERG¹ eine ganze Reihe von löslichen, krystallisierten Salzen dar, welche sich in ihren Krystallformen wesentlich von denen der dimetaphosphorsauren Salze unterscheiden. Die Zahl der Trimetaphosphate wurde später noch von LINDBOM² erweitert.

¹ Lieb. Ann. 65, 304. — ² Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 122.

Die Säure läßt sich aus den trimetaphosphorsauren Salzen des Silbers und Bleis durch Schwefelwasserstoff frei machen und zeigt die Eigenschaften der Metaphosphorsäure, indem sie Eiweiß gerinnen macht. Auch aus den anderen Salzen wird sie durch Essigsäure in Freiheit gesetzt und giebt dieselbe Reaktion. Lösliche Doppelsalze bildet das Natriumsalz mit Lösungen von Ba-, Ca- und Sr-Salzen, und zwar kommen auf ein Molekül Na_2O zwei Moleküle BaO , bezw. CaO und SrO , ein Umstand, der die dreibasische Natur der Trimetaphosphorsäure zur Genüge beweist. Sie verdient also mit Recht die Formel $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und ihren Namen. Ihre Konstitutionsformel leitet sich aus derjenigen der Dimetaphosphorsäure ab, indem in dieser Formel die einwertige Gruppe $\text{PO}(\text{OH})_2$ an Stelle eines Hydroxylwasserstoffs tritt:



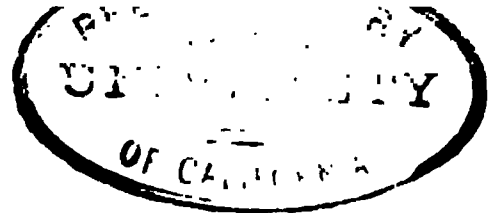
Ähnlich der Darstellung des Dimetaphosphate erzeugte FLEITMANN¹ zuerst das Bleisalz der Tetrametaphosphorsäure durch Abdampfen und Erhitzen von Bleioxyd mit einem Überschufs von Phosphorsäure. GLATZEL,² welcher später diese Darstellung, wie die der Dimetaphosphate wiederholte, schlägt vor, keinen zu großen Überschufs an Phosphorsäure anzuwenden, sondern wiederum nur etwa 1% über die berechnete Menge, ferner bei so hoher Temperatur zu arbeiten, daß die Metaphosphate schmelzen, und schliesslich die Abkühlung möglichst langsam erfolgen zu lassen. Es gelang FLEITMANN nur, von dieser Modifikation die Salze von Pb, Bi und Cd darzustellen, und seine Versuche, mit Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien die Säure frei zu machen, hatten keinen vollständigen Erfolg. Aus seinen Erfahrungen, die er bei der Bearbeitung der Dimetaphosphate gemacht hatte, konnte er annehmen, hier keine Verbindung dieser Klasse vor sich zu haben. Er zog daher auch zuversichtlich den Schluss, daß er es hier mit einer polymeren Modifikation der Dimetaphosphorsäure zu thun habe, und nannte seine neue Säure Tetrametaphosphorsäure.

Seine Annahme wurde später durch die eingehende Arbeit GLATZELS³ bestätigt. Demselben gelang es nämlich, bei Anwendung

¹ *Pogg. Ann.* 78, 338.

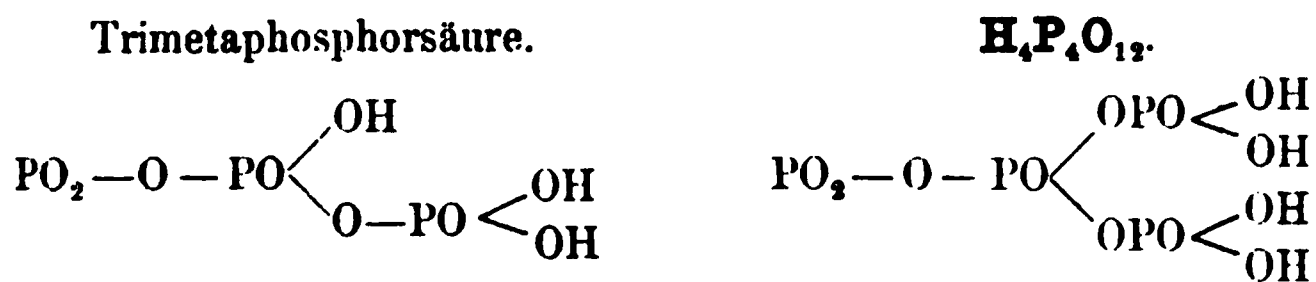
² Inaug.-Dissert. von ALWIN GLATZEL. Würzburg 1880.

³ Inaug.-Dissert. von ALW. GLATZEL. Würzburg 1880.



der oben erwähnten Vorsichtsmafsregeln, erstens eine ganze Reihe tetrametaphosphorsaurer Salze darzustellen. Ferner erreichte er durch Behandeln seiner Salze mit viel Wasser und tagelangem Digerieren mit Schwefelalkalien die vollkommene Scheidung der Säure aus den unlöslichen Verbindungen und somit eine Darstellung löslicher Salze. Die so erhaltenen wasserhaltigen Salze zeigten zwar nur kleine Krystalle, die Säure in ihnen hatte sich jedoch durch die Umsetzung nicht verändert, denn sie liefsen sich nach der Vertreibung des Wassers durch gelindes Erhitzen oder durch Schmelzen und langsames Abkühlen wieder in die ursprüngliche krystallinische Form überführen, ein Beweis für die relativ grofse Beständigkeit dieser Säuren, die sich ja auch schon bei den Dimetaphosphaten zeigte. Durch Darstellung der Alkalidoppelsalze bewies endlich GLATZEL zur Genüge die volle Berechtigung der Formel $H_4P_4O_{12}$ und des Namens Tetrametaphosphorsäure für diese neue Modifikation.

Ihre Konstitutionsformel leitet sich von derjenigen der Trimetaphosphorsäure ab, indem wieder ein Hydroxylwasserstoff durch die einwertige Gruppe $PO(OH)_2$ ersetzt wird:



Dem fünften Gliede in der Reihe der Metaphosphorsäuren würde theoretisch die Formel $H_5P_5O_{15}$ und der Name Pentametaphosphorsäure zukommen. Über ihre Existenzfähigkeit ist jedoch noch nichts bekannt, und Salze ihrer Zusammensetzung sind noch nicht dargestellt worden.

Wenn man also von diesem nur in der Theorie möglichen Zwischengliede absieht, so ist das Endglied der FLEITMANNschen Reihe die Hexametaphosphorsäure diejenige, welche schon in ihrem Natriumsalz am längsten bekannt ist, aber deren Kenntniss wohl noch am wenigsten aufgeklärt ist. Ihr Natriumsalz bildet nämlich die schon mehrfach erwähnte dritte oder glasige Abart, die zuerst von GRAHAM¹ erhalten wurde, als er NaH_2PO_4 erhitzte, bis es eine klare, geschmolzene Masse bildete, und es erhielt nach ihm, wie schon erwähnt, den Namen GRAHAMsches Salz. Auch berichtet er von einem Ba-, Ag- und Ca-Salz, die er aus der Lösung des Natriumsalzes durch Umsetzung mit den betreffenden Salzen erhalten hatte,

¹ Pogg. Ann. 82, 64.

ohne jedoch durch Analysen auf die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Salze und die Natur ihrer Säure einzugehen. Später macht ROSE¹ ebenfalls von einer größeren Reihe von Niederschlägen Mitteilung, die er aus der Lösung des GRAHAM'schen Salzes mit Lösungen verschiedener Metallsalze erhalten, bleibt aber auch weitere Untersuchungen über ihre Zusammensetzung und die Zusammengehörigkeit dieser Verbindungen schuldig. Er untersuchte nur das Silbersalz und fand eine Zusammensetzung, die gar nicht derjenigen eines Metaphosphates entsprach. Ähnliche Fehlergebnisse, die ich später bei der Untersuchung des Silbersalzes erhielt, lassen darauf schließen, daß sich das betreffende Salz durch Mangel an Vorsichtsmaßregeln zum Teil zersetzt hatte. Seine Ansicht über diese Klasse von Verbindungen faßt er am Schlusse seiner Betrachtungen in folgenden Worten zusammen:²

„Ob die anderen Salze von ölarziger Beschaffenheit, welche die Auflösung des GRAHAM'schen Salzes mit anderen neutralen Salzen bildet, eine dem Silberoxydsalz analoge Zusammensetzung haben wie man aus dem Umstande vermuten kann, daß die vorher neutralen Flüssigkeiten eine saure Reaktion annehmen, verdient wohl untersucht zu werden.“

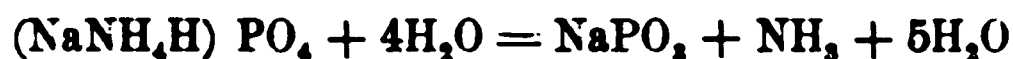
Somit ist also die Kenntnis der hexametaphosphorsauren Salze mit Ausnahme des schon untersuchten Silbersalzes noch eine sehr geringe, und es schien deshalb ein Versuch, die Salzreihe dieser Modifikation weiter auszubauen und eine eingehende Untersuchung dieser Verbindungen wünschenswert und auch nicht ganz aussichtslos, da die ganze Reihe von Niederschlägen, welche ROSE erhalten hatte, noch der näheren Untersuchung harrete. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde nachstehende Arbeit unternommen, und ich werde nach einigen Bemerkungen, welche auf das Natriumsalz und die allgemeine Darstellungsweise und die Eigenschaften aller Salze dieser Säure Bezug haben, zu der Darstellung und Untersuchung der einzelnen Salze übergehen.

Experimenteller Teil.

Nach den Vorschlägen von GRAHAM und ROSE gewann ich das hexametaphosphorsaure Natrium, welches ich als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Hexametaphosphate benutzte, durch Schmelzen von Phosphorsalz. Dasselbe geht, wenn man es im Platintiegel schmilzt, ungefähr bei starker Rotglut des letzteren, in eine klare,

¹ *Pogg. Ann.* 76, 2 — ² *Pogg. Ann.* 76, 7.

farblose und zähflüssige Masse über, die bei schnellem Abkühlen des Tiegels in kaltem Wasser zu einem amorphen durchsichtigen Glase erstarrt. Nach der Gleichung

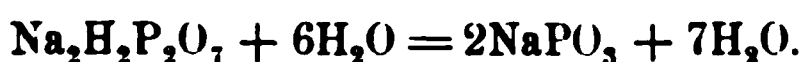


betrüge der Glühverlust des Phosphorsalzes beim Übergang in Metaphosphat 51.19%. Drei Proben des gewöhnlichen käuflichen Phosphorsalzes lieferten beim Schmelzen folgenden Glühverlust:

		Verlust, in %, ber.	
1.	6.8810 g Phosphorsalz	3.4084 g	49.53
2.	1.4805 „	0.7449 „	50.32
3.	1.1368 „	0.5718 „	50.21
			} 51.19.

Ebenso wurde der Gehalt an Phosphorsäure in zwei Proben des Metaphosphates zu hoch gefunden, und erst ein umkrystallisiertes Phosphorsalz lieferte einen Glühverlust von 51.15% (gegen 51.19) und einen Gehalt an Phosphorsäure von 33.22% (gegen 33.97). Aus diesen Versuchen geht schon hervor, daß das gewöhnliche käufliche Phosphorsalz nicht ohne weiteres als Ausgangsmaterial zur Darstellung hexametaphosphorsaurer Salze zu verwenden ist. Aus diesem Grunde erschien ein anderer Weg, das Natriumhexametaphosphat aus ammoniakfreien Verbindungen darzustellen, sehr erwünscht, und diese Möglichkeit bot sich von dem sauren pyrophosphorsauren Natrium aus, da sich dieses Salz nach dem Vorschlage v. KNOBES¹ bequem und schnell herstellen läßt.

Der Übergang von Pyro- in Metaphosphat vollzieht sich nach folgender Gleichung



Zum Schmelzen des Salzes bedient man sich am zweckmäßigsten eines Platintiegels und erhitzt zuerst bei gelinder Temperatur, die allmählich bis zur starken Rotglut gesteigert wird. Einige Schwierigkeiten bietet das schnelle Abkühlen der geschmolzenen Masse, denn Ausgießen in kaltes Wasser gelingt nur zum Teil, da dieselbe zu schnell erstarrt; andererseits greift ein äußeres Abschrecken des Tiegels in kaltem Wasser diesen mit der Zeit an und macht ihn brüchig.

Das auf diese Weise gewonnene hexametaphosphorsaure Natrium bildet ein amorphes, durchsichtiges und farbloses Glas, das an der Luft zerfließt, dagegen, bei Luftabschluß aufbewahrt, lange Zeit unverändert bleibt. In Wasser von 30—50° ist es ziemlich leicht,

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 21 [1892].

in kaltem Wasser langsam löslich, doch vermag man bei längerem Stehenlassen auch so eine gesättigte Lösung herzustellen. Meine ersten Versuche, die Auflösung in Wasser von ca. 40° vorzunehmen, lieferten oft Salze, welche nicht mehr genau der Zusammensetzung von Metaphosphaten entsprachen, während ich bei Anwendung von Wasser von Zimmertemperatur bessere Erfolge erzielte. Aus dieser Beobachtung geht hervor, daß die Hexametaphosphorsäure nur eine relativ geringe Beständigkeit besitzt, und daß sie in der Wärme leicht zum Teil in Pyro- und Tetraphosphorsäure übergeht, ein Umstand, auf den ich noch näher bei der Beschreibung der einzelnen Salze eingehen werde. Die einmal in richtiger Weise gewonnene Lösung des Natriumsalzes ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur von großer Beständigkeit und zeigt auch nach längerem Stehen keine Veränderung. Die Lösung reagiert neutral und giebt auf Zusatz von Alkohol eine starke milchige Trübung, aus der sich nach tagelangem Stehen das Natriumsalz als eine weiße öartige Masse zu Boden setzt. Läßt man diese in feuchtem Zustande noch undurchsichtige und klebrige Substanz auf einem Uhrglase trocknen, so bildet sie eine zähe Masse, die schließlich zu einem spröden, durchsichtigen und farblosen Glase erhärtet, das mit dem ursprünglichen in Wasser gelösten Salze identisch ist.

Diese Fähigkeit, Salze zu bilden, welche in feuchtem Zustande die Konsistenz eines zähen, dickflüssigen und klebrigen Öls haben und beim Trocknen zu einem durchsichtigen Glase erstarren, ist eine der charakteristischsten Eigenschaften der Hexametaphosphorsäure, wenngleich auch nicht alle ihre Salze diese Eigentümlichkeit zeigen. Es befinden sich nämlich unter den von mir dargestellten Salzen auch solche, welche in Form flockiger Niederschläge ausfallen und welche nach dem Trocknen amorphe Pulver bilden. Diese Verschiedenheit unter Salzen derselben Säure scheint in Zusammenhang zu stehen mit ihrer Wasserlöslichkeit, denn während die Verbindungen der zuletzt erwähnten Art auch in frisch gefälltem Zustande in Wasser so gut wie unlöslich sind, zeigen einige der öartigen Salze einen so hohen Grad von Löslichkeit, daß ihre Darstellung überhaupt nur mit der größten Vorsicht zu erzielen ist. Alle Versuche, Salze dieser Modifikation in krystallinischer Form zu erhalten, blieben ohne jeglichen Erfolg.

Allen von mir dargestellten Salzen der Hexametaphosphorsäure kommt die Eigenschaft zu, daß sie, frisch gefällt, in einem Überschuss von hexametaphosphorsaurem Natrium löslich sind. Aus diesem

Verhalten geht deutlich hervor, daß eine Bildung von Doppelsalz vor sich geht, eine Erscheinung, die nicht überraschen kann, da sie sich auch mit Ausnahme der Monometaphosphorsäure bei den anderen Modifikationen, wie bereits erwähnt, vorfindet. Leider mußte ich aus Mangel an Zeit auf die Untersuchung dieser Doppelsalze verzichten und mich damit begnügen, auf die Arbeiten von FLEITMANN¹ hinzuweisen. Derselbe stellte das Natrium-Ammonium-Doppelsalz dar, und wenn auch das Verhältnis von $\text{Na} : \text{NH}_4$ nicht immer genau 1 : 5 betrug, so näherten sich die gefundenen Zahlen doch meistens diesem Werte, und dasselbe Verhältnis zeigte sich auch annähernd in dem von ihm dargestellten Calcium-Ammonium-Doppelsalze.

Er faßte aus diesem Grunde die diesen Salzen angehörende Säure als ein Sechsfaches der Monometaphosphorsäure auf und gab ihr den Namen Hexametaphosphorsäure.

So wenig diese Annahme auch durch FLEITMANN'S Arbeiten als sicher und unumstößlich bewiesen ist, so groß ist doch die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit derselben, und es lassen sich auch eine Reihe indirekter Beweise für sie anführen. So ist z. B. kein Grund vorhanden, höhere Polymere der Metaphosphorsäure als $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ anzunehmen; von den sechs möglichen Modifikationen aber kann die fünfte hier nicht in Frage kommen, da Verbindungen ihrer Zusammensetzung bisher nicht bekannt sind; der ersten Modifikation können unsere Salze nicht angehören, da diese Säure keine Doppelsalze zu bilden vermag; die Salze der zweiten, dritten und vierten Modifikation aber sind durch ihre Krystallisationsfähigkeit und ihre Entstehungsweise von den hier behandelten unterschieden. Es bleibt für die Hexametaphosphorsäure also nur die sechste Modifikation und die Formel $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ übrig.

Insoweit konnte ich mich also den Annahmen FLEITMANN'S anschließen, und es blieb mir die Aufgabe, zu beweisen, erstens, daß diese neuen Salze Metaphosphate seien und, zweitens zu zeigen, daß sie sich durch übereinstimmende chemische und physikalische Eigenschaften als zusammengehörige Verbindungen und Abkömmlinge derselben Säure charakterisieren. Diese Beweise glaube ich in hinreichender Weise geführt zu haben, denn, wie aus der Betrachtung der einzelnen Salze ersichtlich sein wird, beträgt in allen von mir dargestellten Salzen das Verhältnis von Säure zu Base 1:1, und die freie Säure in ihnen bringt Eiweiß zum Gerinnen.

¹ *Pogg. Ann.* 78, 361.

Außer diesen ihnen allen zukommenden chemischen Eigenschaften ist es von ihrem physikalischen Verhalten erstens ihre Unfähigkeit, in krystallinischer Form aufzutreten, welche sie indirekt von allen anderen Metaphosphaten unterscheidet. Die ganz eigenartige Form dagegen, in der die meisten Hexametaphosphate auftreten, charakterisiert sie als selbständige und zusammengehörige Verbindungen. Es ist die schon erwähnte Eigentümlichkeit der meisten von mir dargestellten Salze, eine dickflüssige, öartige Masse zu bilden, welche beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure langsam zu einem spröden glasartigen Körper erstarrt. Andere Salze dagegen fallen in Gestalt flockiger, oft sehr voluminöser Niederschläge aus, aber ihre nahe Verwandtschaft mit den vorher erwähnten Salzen zeigt sich in folgender Weise: Proben beider Arten von Salzen bilden, wenn sie bei 100—150° getrocknet werden, Pulver, welche auch bei dieser Temperatur noch scheinbar Wasser zurückhalten; sie fühlen sich nämlich nach dem Trocknen noch feucht und klebrig an und ballen sich zu kleinen Klumpen zusammen. In besonders auffallender Weise läßt sich diese Erscheinung bei der öartig ausfallenden Salzen, z. B. denen des Mangans, Kupfers, Eisenoxyduls und Quecksilberoxyds, beobachten, aber auch das Silbersalz und andere flockig ausfallende Salze zeigen diesen Zustand; wenn man nämlich frisch gefälltes, flockiges Silbersalz in heißes Wasser einträgt, so ballt sich dasselbe zusammen und bildet alsbald eine zähe, klebrige Masse, die sich in Fäden ziehen läßt. Ferner gehen beide Arten von Salzen beim Schmelzen in amorphe, durchsichtige, teils gefärbte, teils ungefärbte Gläser über. Es geht also aus diesen Beobachtungen hervor, daß den beiden Arten von Salzen, so verschieden sie auch in ihrer äußeren Form erscheinen mögen, dieselbe Grundeigenschaft zukommt, welche den Hexametaphosphaten charakteristisch ist, nämlich die glasige Konsistenz der geschmolzenen Salze, welche GRAHAM veranlaßte, diese Säure die „glasige Modifikation“ zu nennen, und die zähe klebrige Konsistenz der frisch gefällten Salze, die ihnen von ROSE die Bezeichnung „terpentinartige Salze“ eintrug.

Im engen Zusammenhang mit der eben beschriebenen Eigenschaft der Hexametaphosphate steht ihr Wassergehalt, und es bot aus diesem Grunde die Bestimmung desselben große Schwierigkeiten. Teils waren die Salze, wie schon oben erwähnt, selbst durch starkes Trocknen bei hohen Temperaturen, nie ganz trocken zu erhalten, teils waren sie wiederum so stark wasseranziehend, daß sich schon

beim Wägen große Fehlerquellen darboten. Der Wassergehalt der einzelnen Salze, welcher durch Glühen derselben im Platintiegel bis zum Schmelzen bestimmt wurde, zeigte infolgedessen meist bedeutende Schwankungen. Ferner mußten die Wasserbestimmungen immer in besonderen Substanzmengen vorgenommen werden, weil die einmal geschmolzenen Salze selbst in konzentrierten Säuren sehr schwer löslich, oft unlöslich waren, und deshalb dieselbe Substanz zur weiteren Analyse nicht mehr verwandt werden konnte. Infolge dieser großen Fehlerquellen zeigten am Schlusse der Analysen die Summen der gefundenen Prozente meist Abweichungen von Hundert, und ich werde daher im folgenden ganz auf die Angaben des Wassergehaltes verzichten, zumal es sich ja namentlich darum handelt, zu zeigen, in welchem Verhältnis Säure und Base in den Salzen zusammen-treten.

Hexametaphosphorsaures Silberoxyd.

Zur Darstellung dieses Salzes benutzte ich, wie schon ROSE und FLEITMANN bei den ersten Präparaten, eine Lösung des durch Schmelzen von Phosphorsalz gewonnenen hexametaphosphorsauren Natriums. Dasselbe wurde in Wasser von 40—50° gelöst und langsam unter Umrühren einer Lösung von Silbernitrat hinzugefügt, die etwa das Vierfache der berechneten Menge AgNO_3 enthielt. Es entstand sofort ein starker, flockiger Niederschlag, der sich beim Umrühren schnell zusammenballte und zu Boden setzte, während die überstehende Flüssigkeit klar wurde. Derselbe wurde schnell filtriert und nach einmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser zum Trocknen auf Porzellan gestrichen. Das Filtrat enthält noch bedeutende Mengen Silber, dagegen geringe Mengen Phosphorsäure und reagiert schwach sauer. Der so gewonnene Niederschlag schrumpfte bald ein und trocknete zu einem weichen, blendend weißen amorphen Pulver, das zum Zwecke der Analyse im Trockenofen bei einer Temperatur von 60° getrocknet wurde; bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem gelbbraunen Glase; wird es schnell getrocknet, so verliert es seine weiße Farbe und geht in ein bräunliches Pulver über. Das Salz ist in trockenem Zustande in verdünnten Säuren ziemlich leicht, dagegen in kaltem Wasser fast unlöslich; in frisch gefälltem Zustande aber ist es in Wasser auch leicht löslich, und der Niederschlag bildet sich somit nicht in verdünnten Lösungen. Zur Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber bestimmt; die Phosphorsäure wurde hier, wie bei

allen folgenden Analysen, durch Eindampfen mit Schwefelsäure Orthophosphorsäure übergeführt und mittelst Magnesiamixtur Ammoniummagnesiaphosphat gefällt, durch Glühen in Magnesyrophosphat übergeführt und als solches gewogen:

I.	0.4423 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3293 g AgCl = 0.2657 g Ag ₂ O = 60.05 %	1.18
	0.2177 g Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0.1391 g P ₂ O ₅ = 31.45 %	1.
Berechnet für wasserfreies Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet		
Ag₆P₂O₁₈:		
		I.
% Ag ₂ O	61.83	65.63
% P ₂ O ₅	38.17	34.37

Der Gehalt an Silberoxyd stellt sich in diesem Salz wesentlich zu hoch, und ich führe diese Analyse nur an, um den störenden Einfluß eines nicht reinen Ausgangsmaterials zu zeigen. Weitere Präparate wurden deshalb aus dem oben beschriebenen sauren pyrophosphorsauren Natrium hergestellt, und die so gewonnenen Salze zeigten in ihrem äußeren Verhalten dieselben näher geschilderten Eigenschaften. Leitet man in das frisch gewonnene in Wasser suspendierte Salz Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefelsilber aus, und die im Filtrat befindliche freie Hexaphosphorsäure bringt Eiweiß zum Gerinnen. Ein weiterer Versuch für den vorhin zu hoch gefundenen Silbergehalt konnte an Verunreinigung des Salzes durch überschüssiges Silbernitrat nicht an, die sich durch nicht genügendes Auswaschen erklären ließe. Deshalb verlängerte ich bei den Präparaten, deren Analysen nun folgen werden, das Auswaschen mit kaltem Wasser von einem zum anderen immer mehr und gelangte so zu Resultaten, die sich dem richtigen Werte immer mehr näherten:

II.	0.7084 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3734 g Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0.2386 g P ₂ O ₅ = 33.68 %	1.
	0.5258 g AgCl = 0.4243 g Ag ₂ O = 59.81 %	1.09
III.	0.4171 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2250 g Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0.1437 g P ₂ O ₅ = 34.47 %	1.
	0.5276 g Substanz ergaben:	
	0.3875 g AgCl = 0.3347 g Ag ₂ O = 59.29 %	1.05
IV.	0.9146 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.4825 g Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0.3083 g P ₂ O ₅ = 33.71 %	1.
	0.6436 g AgCl = 0.5194 g Ag ₂ O = 56.78 %	1.04

Berechnet für wasserfreies $\text{Ag}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$:		Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:		
		II.	II.	IV.
% P_2O_5	38.17	36.03	36.77	37.25
% Ag_2O	61.83	63.97	63.23	62.75

Der jetzt noch zu hoch gefundene Gehalt an Base läßt sich vollkommen durch die Anwesenheit überschüssigen Silbersalzes erklären, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser bei allen flockig ausfallenden Salzen nie ganz zu vermeiden war; warmes Wasser anzuwenden, ist wegen der geringen Beständigkeit der Salze in der Wärme nicht statthaft. Im übrigen liefern die letzten Zahlen deutlich den Beweis, daß in dem Silbersalz Säure mit Base in dem Verhältnis 1 : 1 verbunden ist, und daß auch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser keine Veränderung hervorbringt; dagegen bewirkt Behandlung mit warmem Wasser und Kochen eine Zersetzung wahrscheinlich zu Pyro- und Tetraphosphorsäure, und die freie Säure zeigt nicht mehr die Reaktion der Metaphosphorsäure. Eine derartige Behandlung wird wohl dem von Rose untersuchten Silbersalze zu teil geworden sein, denn die Analyse zeigte die Zusammensetzung des tetraphosphorsauren Silbers $\text{Ag}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Hexametaphosphorsaures Bleioxyd.

Auch bei der Darstellung dieses Salzes ging ich zuerst vom Phosphorsalz aus und erhielt, entsprechend den Erscheinungen beim Silbersalz, auch hier Präparate von einer Zusammensetzung, die sich von der eines Metaphosphates ziemlich weit entfernten und sich schon mehr derjenigen eines Salzes der Tetraphosphorsäure näherten. Es sei mir gestattet, auch diese Fehlergebnisse hier anzuführen, um zu zeigen, wie leicht die Hexametaphosphorsäure bei ungeeigneter Behandlung teilweise oder ganz in Tetra- und schließlich in Pyrophosphorsäure übergeht.

Präparate I—III wurden gewonnen durch langsames Hinzufügen einer Lösung von hexametaphosphorsaurem Natrium (erhalten aus Phosphorsalz) zu einer solchen von überschüssigem Bleiacetat. Der sofort auftretende voluminöse Niederschlag wurde wieder nach einmaligem Auswaschen filtriert und auf Porzellan, nachher im Trockenofen bei 100° getrocknet. Das Salz wurde zur Analyse in Salpetersäure gelöst, das Blei als Bleisulfat und die Phosphorsäure nach der bei Silbersalz angegebenen Methode bestimmt:

I.	1.1532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.5156 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.3294 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 28.65 \%$	1.
	1.0327 g $\text{PbSO}_4 = 0.7590 \text{ g } \text{PbO} = 65.82 \%$	1.48

II.	1.0406 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.4740 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.3033 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 29.15 \%$	1.
	0.8534 g $\text{PbSO}_4 = 0.6272 \text{ g PbO} = 60.27 \%$	1.32

III.	0.5466 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2679 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1711 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 31.32 \%$	1.
	0.4670 g $\text{PbSO}_4 = 0.3432 \text{ g PbO} = 62.79 \%$	1.28

Berechnet für wasser-	39.01 — P_2O_5 — 29.90	Berechnet für wasser-
freies $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$	60.99 — PbO — 70.10	freies $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$

Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet

	I.	II.	III.
% P_2O_5	30.26	32.60	33.28
% PbO	69.74	67.40	66.72

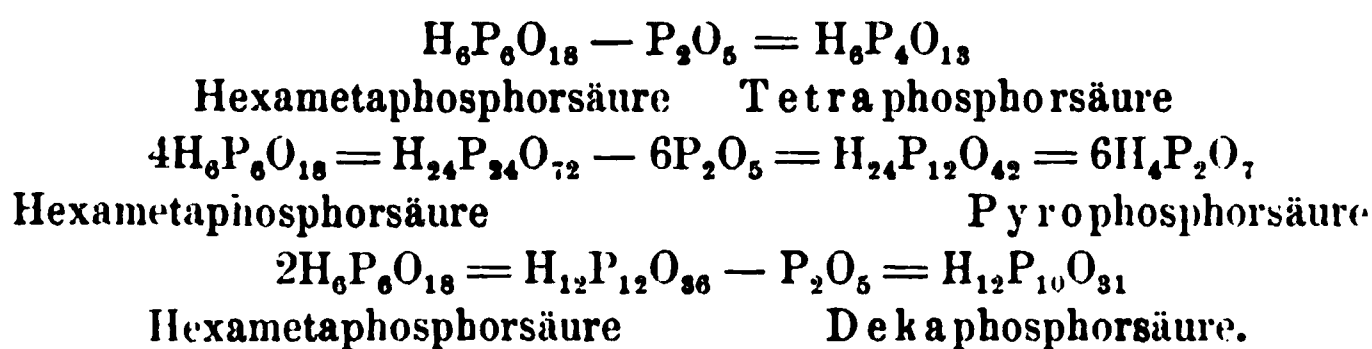
Diese Zahlen beweisen, daß sich die so dargestellten Salze mehr der Zusammensetzung tetraphosphorsaurer Salze nähern, denn diese Säure hat die Formel $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13} = 2\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{PbO}$; die Phosphorsäure steht also in ihr zu Bleioxyd im Verhältnis $2 : 3 = 1 : 1.5$ und die gefundenen Werte $1 : 1.28$, $1 : 1.32$ und $1 : 1.48$ liegen diesem Verhältnisse näher, als dem von $1 : 1$.

Dieses Ergebnis lehrt also von neuem, wie leicht Metaphosphate schon bei der Darstellung aus unreinem Ausgangsmaterial in Tetraphosphate übergehen. Um aber auch der Vollständigkeit halber die Leichtigkeit des Überganges in Pyrophosphat zu zeigen, kochte ich frisch gefälltes, auf obige Weise dargestelltes Salz einige Zeit in Wasser und unterzog es nach dem Trocknen der Analyse:

IV.	0.4212 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.1533 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0979 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 23.25 \%$	1.
	0.9001 g Substanz ergaben:	
	0.8877 g $\text{PbSO}_4 = 0.6524 \text{ g PbO} = 72.49 \%$	2.

Die Analyse gab ganz scharf die Zahlen für das Verhältnis 1 zwischen Säure und Base, ein Beweis dafür, daß die vollkommene Umwandlung in Pyrophosphat stattgefunden hatte.

Der Übergang von Hexametaphosphorsäure in Tetra-, Pyro- und Dekaphosphorsäure läßt sich durch folgende Vorgänge erklären:



Zur Reindarstellung des Bleihexametaphosphates benutzte ich eine überschüssige Lösung von Bleinitrat, um etwaige Bildung

von basischen Verbindungen zu vermeiden, und versetzte diese mit derselben aus saurem pyrophosphorsauren Natrium gewonnenen Lösung des Natriumhexametaphosphates, das ich in Zukunft der Kürze wegen als „reines Natriumsalz“ bezeichnen werde.

Es bildet sich ein starker, flockiger Niederschlag, der auch aus verdünnten Lösungen entsteht; derselbe wurde durch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt und wie das Silbersalz getrocknet. In feuchtem Zustande mit Schwefelwasserstoff gesättigt, geht die Säure in Freiheit und liefert mit Eiweiß die Reaktion der Metaphosphorsäure. Das getrocknete Salz stellt ein amorphes, weißes Pulver dar, das in Wasser fast unlöslich, in Säuren löslich ist und beim Schmelzen ein farbloses Glas bildet. Die Analyse wurde in derselben Weise, wie vorhin, vorgenommen und lieferte folgende Resultate:

V.	1.2068 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.6217 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.3972 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 32.91\%$	1.
	0.9950 g $\text{PbSO}_4 = 0.7313 \text{ g } \text{PbO} = 60.59\%$	1.17
VI.	0.8159 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.4219 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.2695 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 33.04\%$	1.
	0.6324 g $\text{PbSO}_4 = 0.4648 \text{ g } \text{PbO} = 56.96\%$	1.09
Berechnet für wasserfreies $\text{Pb}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$		Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet.
		V. VI.
% P_2O_5	39.01	35.20 36.71
% PbO	60.99	64.80 63.29

Der zu hoch gefundene Gehalt an Bleioxyd läßt sich wiederum durch eine Verunreinigung, veranlaßt durch überschüssiges Bleinitrat, erklären. Leider sind diese Fehler nicht zu vermeiden, da ein Überschuss an Metallsalz wegen der Löslichkeit der Salze im Natriumhexametaphosphat vorhanden sein muß, und da andererseits dieser Überschuss durch Auswaschen nicht entfernt werden kann; die gefundenen Verhältniszahlen von Säure zu Base 1:1.17 und 1:1.09 sprechen für Hexametaphosphat.

Hexametaphosphorsaures Kupferoxyd.

Unter den Niederschlägen, welche ROSE aus den Lösungen von GRAHAM'schem Salz und Metalloxyden erhalten hat, befindet sich auch ein Kupferoxydsalz. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe durch Vermischen einer Lösung des durch Schmelzen von Phosphorsalz gewonnenen Natriumsalzes und einer Lösung von Kupferchlorid zu

weißes, amorphes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist, beim Erhitzen zu einem klaren, durchsichtigen Glase schmilzt und sich in verdünnten Säuren löst.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, das Strontium als Sulfat und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

I.	0.5762 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.4478 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.2853 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 49.52 \%$	1.
	0.4053 g $\text{SrSO}_4 = 0.2281 \text{ g SrO} = 39.60 \%$	1.09
II.	0.4378 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.3443 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.2385 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 50.25 \%$	1.
	0.2960 g $\text{SrSO}_4 = 0.1664 \text{ g SrO} = 38.06 \%$	1.03
Berechnet für wasserfreies $\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$		Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:
		I. II.
% P_2O_5	57.89	55.57 56.90
% SrO	42.11	44.43 43.10

Hexametaphosphorsaures Manganoxyd.

Beim Vermischen zweier genügend konzentrierter Lösungen von Mangansulfat und Natriumhexametaphosphat entsteht eine milchige, weißrötliche Trübung, aus der sich nach längerem Stehen zuerst öartige Tropfen absetzen, die sich schliesslich zu einer klebrigen, rosagefärbten Masse vereinigen. Dieselbe läßt sich nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wie das Calciumsalz aus dem Glase herausheben und durch Abspritzen mit Wasser reinigen, wobei aber Vorsicht geboten ist, da das Salz in betreff seiner Löslichkeit zwischen dem Kupfer- und Kalksalz steht. Es trocknet an der Luft verhältnismässig schnell zu einem hübschen, hellrosafarbenen durchsichtigen Glase; beim Trocknen in der Wärme dagegen bildet es ein rötlichgraues Pulver, das sich auch nach dem Trocknen bei 100° noch feucht und klebrig anfühlt und zu Klumpen zusammenballt, solange es noch warm ist; in der Kälte wird es hart und spröde. In diesem Zustande ist das Salz in Wasser fast gar nicht, in Säuren dagegen leicht löslich. Beim Glühen schmilzt es zu einem schwach rötlich gefärbten, dem oben erwähnten, identischen Glase.

Die Bestimmung des Mangans bot einige Schwierigkeiten; ein Versuch, dasselbe auf elektrolytischem Wege abzuscheiden, führte nur teilweise zum Ziele. In der schwefelsauren Lösung des Salzes trat nämlich sofort nach dem Durchleiten des Stromes eine intensiv

II.	0.1066 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.0786 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 = 0.5022 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 47.10\%$	1.
	0.0208 g Cu = (CuO) 24.46%	0.94

III.	0.2296 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.1933 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1235 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 53.79\%$	1.
	0.0448 g Cu = (CuO) 24.47%	0.82

	Berechnet für wasserfreies $\text{Cu}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet	
		II	III
% P_2O_5	64.26	65.82	68.75
„ CuO	35.74	34.18	31.25

Das Ergebnis der Analyse II mit dem zwischen Säure und Base ermittelten Verhältnis 1:0.94 kommt dem theoretischen 1:1 so nahe, daß an dem Vorhandensein des einfachen Kupferhexameta-phosphates kein Zweifel herrschen kann, zumal da die durch Schwefelwasserstoff aus dem frisch bereiteten Salze frei gemachte Säure Eiweiß zum Gerinnen bringt. Das durch Alkohol ausgeschiedene Salz dagegen (Analyse III) dürfte ein Doppelsalz sein.

Hexametaphosphorsaures Baryumoxyd.

Das Baryumsalz zeigt manche Ähnlichkeiten mit dem Bleisalz, indem es auch schon aus sehr verdünnten Lösungen als voluminöser weißer Niederschlag ausfällt, der nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser filtriert und zuerst auf Porzellan, dann im Trockenofen bei 100° getrocknet wurde. Er bildet ebenfalls eine amorphe, weiße Masse; diese ist aber zum Unterschiede vom Bleisalze erst durch starkes Erhitzen im Platintiegel zu einem farblosen Glase schmelzbar. Diese Eigenschaften kamen auch dem zuerst aus Phosphorsalz dargestellten Salze zu, dasselbe zeigte aber nach der Analyse wieder die Zusammensetzung eines Tetraphosphates. Es wurde zum Zwecke der Untersuchung in Salzsäure gelöst, und das Baryum als Baryumsulfat, die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

I.	0.9539 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.4255 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 = 0.2791 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 28.50\%$	1.
	0.6701 g $\text{BaSO}_4 = 0.4395 \text{ „ } \text{BaO} = 46.07\%$	1.5

	Berechnet für wasserfreies $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{11}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet
% P_2O_5	38.22	38.21
„ BaO	61.78	61.79

Das reine Baryumhexametaphosphat dagegen, von dem ich mehrere Präparate aus reinem Natriumsalz und einer Lösung von

dieselbe sowohl gesättigt als auch ohne jede Spur freier Säure war. Zu der so erhaltenen Flüssigkeit fügte ich tropfenweise eine gesättigte Lösung von Natriumhexametaphosphat, und erhielt so eine starke, bleibende Trübung, während dieselbe bei Nichtanwendung dieser Vorsichtsmaßregeln sofort wieder verschwindet. Aus derselben setzte sich eine rotbraun gefärbte, öartige Masse zu Boden, die an der Luft wieder nur sehr langsam zu einem bräunlichen Glase erstarrte, und beim Trocknen im Ofen zu einer dunkelbraunen Masse einschrumpfte, und nach dem Zerreiben ein grauschwarzes Pulver darbot. Dasselbe schmilzt erst bei hoher Temperatur zu einem, dem schon erwähnten, ähnlichen Glase und ist sehr hygroskopisch, indem es sich, wie das Mangan- und Quecksilbersalz, nach dem Trocknen noch feucht und klebrig zu Klumpen zusammenballt; der Wassergehalt schwankte infolgedessen beträchtlich und bewirkte, daß die für Eisenoxydul und Phosphorsäure in den einzelnen Analysen gefundenen Zahlen wesentlich voneinander abwichen, wohingegen das stetig bleibende Verhältnis von Säure zur Base zur Genüge das Vorhandensein von Hexametaphosphat bewies. Der Gehalt an Eisenoxydul wurde durch Titration, derjenige an Phosphorsäure nach gewohnter Weise ermittelt.

I.		0.3753 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
		0.2953 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.18869 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 50.28\%$	1.
		0.3795 g Substanz ergaben:	
		0.0811 g Fe (FeO) = 27.47%	1.07.
II.		0.2532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
		0.2275 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1453 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 57.41\%$	1.
		0.3983 g Substanz ergaben:	
		0.1188 g Fe (FeO) = 29.85%	1.02.
		Berechnet für wasserfreies $\text{Fe}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:
			I. II.
% P_2O_5	66.36	64.67	65.79
% FeO.	33.64	35.33	34.21

Meine Versuche, ein Eisenoxydmetaphosphat darzustellen, führten zu keinem Resultat. Beim Vermischen von Lösungen von Eisenchlorid und Natriumhexametaphosphat entstand zunächst kein Niederschlag, sondern erst nach kurzem Stehen bildete sich derselbe und nahm in kurzer Zeit so an Stärke zu, daß der ganze Inhalt des Gefäßes binnen kurzem eine dicke, flockige Masse bildete, die beim Umkehren nicht hinauslief. Schon diese Entstehungsweise stimmte nicht mit den Beobachtungen überein, die ich bei der Bildung der übrigen Hexametaphosphate gemacht hatte, und die Analyse

ist. Das getrocknete Salz ist in Wasser fast gar nicht, dagegen in verdünnten Säuren leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen zu dem schon oben erwähnten farblosen, durchsichtigen Glase. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des bei 100° getrockneten Salzes in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Natriumacetat versetzt.

Dann wurde in dieser Lösung das Calcium im Mefskolben mit einer abgemessenen überschüssigen Menge Oxalsäure von bekanntem Gehalt gefällt und zur Marke aufgefüllt. In aliquoten Teilen des Filtrats konnte alsdann der Überschufs an Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt und somit aus dem Verbrauch von Oxalsäure auf den Gehalt an Calcium geschlossen werden.

Die Phosphorsäure wurde in aliquoten Teilen des Filtrates in der bekannten Weise bestimmt.

I.	0.2355 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.2115 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1351 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 57.38 \%$	1.
	0.0576 g CaO = 24.61 %	1.08
II.	0.1545 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.1325 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0846 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 54.80 \%$	1.
	0.0362 g CaO = 23.44 %	1.08

Zu einer dritten Analyse wurden in zwei Proben desselben, bei 100° getrockneten Salzes Calciumoxyd und Phosphorsäure einzeln und unabhängig voneinander bestimmt.

III.	0.2271 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
	0.1945 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1245 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 54.72 \%$	1.
	0.2479 g Substanz ergaben:	
	0.0559 g CaO = 22.57 %	1.03
Berechnet für wasserfreies $\text{Ca}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$:		Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:
		I II III
% P_2O_5	71.72	69.99 70.04 70.79
% CaO	28.28	30.01 29.96 29.21

Hexametaphosphorsaures Strontiumoxyd

wurde durch Fällen einer überschüssigen Lösung von Strontiumnitrat mit Natriumhexametaphosphat gewonnen und fiel analog dem Baryumsalz als dicker, weißer, flockiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag aus, der ebenfalls nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser filtriert und zuerst auf Porzellan, dann im Ofen bei 100° getrocknet wurde. Das Salz bildet nach dieser Behandlung ein blendend

weißes, amorphes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist, bei Erhitzen zu einem klaren, durchsichtigen Glase schmilzt und sich verdünnten Säuren löst.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, das Strontium als Sulfat und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

I. 0.5762 g Substanz ergaben:		Verhältnis:	
0.4478 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$= 0.2853 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 49.52 \%$	1.	
0.4053 g SrSO_4	$= 0.2281 \text{ g } \text{SrO} = 39.60 \%$	1.09	
II. 0.4378 g Substanz ergaben:		Verhältnis:	
0.3443 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$= 0.2385 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 50.25 \%$	1.	
0.2960 g SrSO_4	$= 0.1664 \text{ g } \text{SrO} = 38.06 \%$	1.03	
Berechnet für wasserfreies $\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$		Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:	
		I.	II.
% P_2O_5	57.89	55.57	56.90
% SrO	42.11	44.43	43.10

Hexametaphosphorsaures Manganoxyd.

Beim Vermischen zweier genügend konzentrierter Lösungen von Mangansulfat und Natriumhexametaphosphat entsteht eine milchige, weißrötliche Trübung, aus der sich nach längerem Stehen zuerst ölartige Tropfen absetzen, die sich schließlich zu einer krümeligen, rosagefärbten Masse vereinigen. Dieselbe läßt sich nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wie das Calciumsalz aus dem Glase herausheben und durch Abspritzen mit Wasser reinigen, wobei aber Vorsicht geboten ist, da das Salz in bezug auf seine Löslichkeit zwischen dem Kupfer- und Kalksalz steht. Es trocknet an der Luft verhältnismäßig schnell zu einem hübsch hellrosafarbenen durchsichtigen Glase; beim Trocknen in der Wärme dagegen bildet es ein rötlichgraues Pulver, das sich auch nach dem Trocknen bei 100° noch feucht und klebrig anfühlt und zu Klumpen zusammenballt, solange es noch warm ist; in der Kälte wird es hart und spröde. In diesem Zustande ist das Salz in Wasser fast gar nicht, in Säuren dagegen leicht löslich. Beim Glühen schmilzt es zu einem schwach rötlich gefärbten, dem oben erwähnten, identischen Glase.

Die Bestimmung des Mangans bot einige Schwierigkeiten; Versuch, dasselbe auf elektrolytischem Wege abzuscheiden, führte nur teilweise zum Ziele. In der schwefelsauren Lösung des Salzes trat nämlich sofort nach dem Durchleiten des Stromes eine inten-

rote Färbung auf; und die sich ausscheidende Manganverbindung haftete nicht an den Wandungen der Platinschale. Diese Rotfärbung scheint durch die Anwesenheit von Metaphosphorsäure bedingt zu sein, denn sie erfolgt nicht, wenn man die Säure vorher durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Orthophosphorsäure überführt oder sie durch Ausfällen mit Ammoniummolybdat entfernt. Aber auch dann ist die Bestimmung auf diesem Wege keine glatte, denn das Manganoxydhydrat haftet nicht, und es ist in der Flüssigkeit noch nach längerem Durchleiten des Stromes Mangan nachzuweisen. Nur in einem Falle habe ich eine solche Elektrolyse bis zur völligen Ausscheidung des Mangans zu Ende geführt, das nicht anhaftende Manganhydroxyd filtriert und durch Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt. (Analyse I.)

Um schneller zum Ziele zu gelangen, bestimmte ich in der zweiten Analyse das Mangan als Schwefelmangan, indem ich zuerst mit Ammoniak fällte, aufkochte und dann Schwefelwasserstoff einleitete; das Schwefelmangan führte ich dann in Mangansulfat über. Die Phosphorsäure wurde in beiden Fällen nach dem gewohnten Verfahren ermittelt, im zweiten Falle in einer besonderen Substanzprobe nach Abscheidung des Mn.

I. 0.1470 g Substanz ergaben:		Verhältnis:	
0.1148 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$= 0.07335 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 49.89 \%$	1.	
0.0294 g Mn	$= (\text{MnO}) \quad 25.86 \%$	1.03	
II. 0.1320 g Substanz ergaben:		Verhältnis:	
0.1087 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$= 0.0694 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 52.61 \%$	1.	
0.6513 g Substanz ergaben:			
0.3685 g MnSO_4	$= 0.1728 \text{ g } \text{MnO} = 26.54 \%$	1.	
Berechnet für wasserfreies $\text{Mn}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$		Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:	
		I.	II.
% P_2O_5	66.67	65.85	66.47
% MnO	33.33	34.15	33.53

Hexametaphosphorsaures Eisenoxydul.

Zur Darstellung dieses Salzes sind einige Vorsichtsmafsregeln erforderlich, da dasselbe, ähnlich dem Kupfersalz, im frisch gefällten Zustande sowohl in Wasser, wie auch in der geringsten Spur von freier Säure und im Überschufs vom Natriumsalz leicht löslich ist. Mit Eisenoxydulsulfat entstand keine Fällung; zur Darstellung verwandte ich eine Lösung von Eisenchlorür, die ich durch Auflösen von Eisen im Überschufs in Salzsäure derart gewonnen hatte, dafs

dieselbe sowohl gesättigt als auch ohne jede Spur freier Säure war. Zu der so erhaltenen Flüssigkeit fügte ich tropfenweise eine gesättigte Lösung von Natriumhexametaphosphat, und erhielt so eine starke, bleibende Trübung, während dieselbe bei Nichtanwendung dieser Vorsichtsmafsregeln sofort wieder verschwindet. Aus derselben setzte sich eine rotbraun gefärbte, öartige Masse zu Boden, die an der Luft wieder nur sehr langsam zu einem bräunlichen Glase erstarrte, und beim Trocknen im Ofen zu einer dunkelbraunen Masse einschrumpfte, und nach dem Zerreiben ein grauschwarzes Pulver darbot. Dasselbe schmilzt erst bei hoher Temperatur zu einem, dem schon erwähnten, ähnlichen Glase und ist sehr hygroskopisch, indem es sich, wie das Mangan- und Quecksilbersalz, nach dem Trocknen noch feucht und klebrig zu Klumpen zusammenballt; der Wassergehalt schwankte infolgedessen beträchtlich und bewirkte, dafs die für Eisenoxydul und Phosphorsäure in den einzelnen Analysen gefundenen Zahlen wesentlich voneinander abwichen, wohingegen das stetig bleibende Verhältnis von Säure zur Base zur Genüge das Vorhandensein von Hexametaphosphat bewies. Der Gehalt an Eisenoxydul wurde durch Titration, derjenige an Phosphorsäure nach gewohnter Weise ermittelt.

I.		0.3753 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
		0.2953 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.18869 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 50.28\%$	1.
		0.3795 g Substanz ergaben:	
		0.0811 g Fe (FeO) = 27.47%	1.07.
II.		0.2532 g Substanz ergaben:	Verhältnis:
		0.2275 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1453 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 57.41\%$	1.
		0.3983 g Substanz ergaben:	
		0.1188 g Fe (FeO) = 29.85%	1.02.
		Berechnet für wasserfreies $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Gefundene Zahlen auf wasserfreies Salz umgerechnet:
			I. II.
% P_2O_5	66.36		64.67 65.79
% FeO.	33.64		35.33 34.21

Meine Versuche, ein Eisenoxydmetaphosphat darzustellen, führten zu keinem Resultat. Beim Vermischen von Lösungen von Eisenchlorid und Natriumhexametaphosphat entstand zunächst kein Niederschlag, sondern erst nach kurzem Stehen bildete sich derselbe und nahm in kurzer Zeit so an Stärke zu, dafs der ganze Inhalt des Gefäfses binnen kurzem eine dicke, flockige Masse bildete, die beim Umkehren nicht hinauslief. Schon diese Entstehungsweise stimmte nicht mit den Beobachtungen überein, die ich bei der Bildung der übrigen Hexametaphosphate gemacht hatte, und die Analyse

bestätigte diese Unregelmäßigkeit, indem sie das Vorhandensein von Eisenpyrophosphat ohne Zweifel nachwies.

Hexametaphosphorsaures Nickeloxyd.

Dies Salz möchte ich seiner großen Ähnlichkeit mit dem Kupfer- und Eisensalz wegen nicht unerwähnt lassen, da eben diese Ähnlichkeit und seine analoge Entstehungsweise es als Hexametaphosphat charakterisieren. Durch die Analyse seine Zusammensetzung als solches zu beweisen, war mir leider nicht möglich, da es infolge seiner äußerst leichten Löslichkeit nur in minimalen Mengen zu erhalten ist; ich stellte es aus dem reinen Natriumsalz und einer gesättigten Lösung von Nickelchlorid dar, die ich durch Auflösen von überschüssigem Nickelkarbonat in wenig Salzsäure erhalten hatte. Es bildet eine hellgrüne, gallertartige Masse, die beim Trocknen an der Luft, sowie bei gemäßigter Temperatur im Ofen zu einem schönen, durchsichtigen, klaren Glase von hellgrüner Farbe erstarrt, das, zerrieben, ein gleich gefärbtes Pulver bildet; in diesem Zustande ist es in Wasser viel unlöslicher. Bevor sich die gallertartige Abscheidung aus der Trübung abgesetzt hat, ist bereits der größte Teil derselben schon wieder gelöst. Auf Zusatz von Alkohol findet eine sehr reichliche Abscheidung statt; aber die Zusammensetzung dieser Verbindung liefs auf ein Doppelsalz schließen.

Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxydul

fällt schon aus verdünnten Lösungen als dicker, flockiger, weißer Niederschlag aus, wenn man langsam eine Lösung von hexametaphosphorsaurem Natrium in eine solche von Quecksilberoxydulnitrat fließen läßt. Derselbe wurde filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf Porzellan und bei 100° im Ofen getrocknet und bildete nun ein schweres, graues Pulver, das in Wasser unlöslich und in Säuren nur sehr schwer löslich ist. Zum Zweck der Analyse wurde eine kleine Menge des Salzes in wenig Schwefelsäure gelöst, das Quecksilber elektrolytisch und die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Im ersten Präparate (Analyse I.) wurde die Phosphorsäure nach Abscheidung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber in einer besonderen Portion, im zweiten Präparate nach elektrolytischer Abscheidung des Quecksilbers in derselben Substanz bestimmt.

I.	0.3590 g Substanz ergaben:	Verhältnis
	0.1068 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0682 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 19.01\%$	1.
	0.1342 g Substanz ergaben:	
	0.0814 g Hg = (Hg ₂ O) 63.07%	1.11

Wasserstofflampe, der elektrische Flammenbogen und besonders der elektrische Induktionsfunke, die zu gedachtem Zwecke Anwendung finden.

Je nach der Temperatur der benutzten Wärmequelle weichen die Spektren außerordentlich von einander ab.

Für die mittelst der Leuchtgassauerstofflampe erhaltenen Spektren ist es in erster Linie bemerkenswert, daß sie bei weitem glänzender und schöner sind, als die in der BUNSENlampe erzeugten, und daß sie infolgedessen auch wesentlich leichter zu beobachten sind.

Als das schönste von allen Spektren wegen seiner Farbenpracht und der Schärfe der Linien erwähnt MITSCHERLICH in seiner oben angeführten Abhandlung¹ das Manganspektrum (vergl. Taf. II, No. 2). Nach meinen Beobachtungen steht das Spektrum der Borsäure (vergl. Taf. II, No. 4) und das des Kupferchlorids (vergl. Taf. II, No. 11) dem Manganspektrum an Glanz sehr wenig nach. Am bandenreichsten von allen Spektren fand ich das Bleispektrum (vergl. Taf. II, No. 7).

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß mit Erhöhung der Temperatur die Linien niederer Brechbarkeit an Leuchtkraft verlieren, die Linien höherer Brechbarkeit aber an Leuchtkraft gewinnen. Dieser Satz wird am deutlichsten bestätigt gefunden beim Vergleich der in der BUNSENlampe und im elektrischen Funken erzeugten Spektren.

Also findet nicht, wie man annehmen sollte, bei einer Zunahme der Temperatur eine gleichmäßige Steigerung der relativen Intensität der einzelnen Linien und Banden statt, sondern es nimmt nur die Anzahl und Leuchtkraft der Linien im blauen Teil des Spektrums bei erhöhter Temperatur zu, während sie im roten Teil abnimmt.

Benutzt man zur Verdampfung der Stoffe das Leuchtgassauerstoffgebläse, so findet man, daß bei den meisten Spektren die Linien und Banden im blauen Teile viel weiter nach Violett reichen und bedeutend heller sind, als bei Anwendung der BUNSENlampe. Weniger auffallend ist hingegen bei ersteren Spektren die Abnahme an Leuchtkraft im roten Teil des Spektrums.

Besonders scharf markiert sich der Charakter der Knallgas- und Leuchtgassauerstoffspektren als in der Mitte zwischen den Spektren der BUNSENlampe und denen des elektrischen Funkens stehend bei Kalium, Natrium und Lithium.

¹ *Pogg. Ann.* [1864] **121.** 461.

Der Übersicht halber stelle ich die von mir dargestellten Salze der Hexametaphosphorsäure hier nochmals zusammen:

I. Salze in Gestalt flockiger Niederschläge:

1. $\text{Ag}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$,
2. $\text{Pb}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
3. $\text{Ba}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
4. $\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
5. $\text{Hg}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

II. Salze in Gestalt gallertartiger Abscheidung:

6. $\text{Cu}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
7. $\text{Ca}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
8. $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
9. $\text{Fe}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
10. $\text{Ni}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$,
11. $\text{Hg}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$.

Außer diesen Salzen lassen sich jedenfalls noch eine ganze Reihe einfacher und Doppelsalze darstellen, zu deren Bearbeitung mir jetzt die Zeit mangelt. Durch obige Ausführungen aber hoffe ich die Existenzfähigkeit auch dieser sechsten Modifikation der Metaphosphorsäure, welche bisher nur in ihren Natrium- und Silbersalz bekannt war, an einigen weiteren Beispielen bewiesen, und über das Wesen ihrer Verbindungen einige Aufklärungen geschaffen zu haben.

Vorstehende Arbeit wurde im Winter-Semester 1891—92 im anorganischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu Charlottenburg angefertigt.

Berlin, im Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1893.

Über die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineraluntersuchungen.

Von

OTTO VOGEL.

Mit 2 Figurentafeln.

Für die Untersuchung von Mineralien, wobei man den systematischen Gang der qualitativen Analyse in der Regel bedeutend abzukürzen pflegt, spielt das Lötrohr zur Erzeugung von Flammenfärbungen eine wichtige Rolle. Dieses Hilfsmittel läßt uns jedoch bei gleichzeitigem Vorkommen von nur wenigen flammenfärbenden Substanzen, wie Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Strontium, sehr bald im Stiche.

Die Anwendung des Spektroskopes zur Analysierung der gefärbten Flammen hielt sich bei der Mineraluntersuchung immer nur in sehr beschränkten Grenzen. Der Grund liegt wohl in erster Linie darin, daß man bei einer großen Mehrzahl der Mineralien erst nach vielen umständlichen Operationen ein Spektrum der darin enthaltenen Elemente beobachten konnte.

BUNSEN und KIRCHHOFF,¹ denen wir die Einführung der Spektralanalyse in die Wissenschaft verdanken, suchten die spektralanalytische Methode bereits zur Untersuchung von Mineralien nutzbar zu machen.

Mit bewunderungswürdiger Schärfe haben diese beiden Forscher unter anderen schon die weite Verbreitung des Lithiums nicht nur in den Mineralien, sondern auch in Pflanzen, welche beispielsweise auf lithiumhaltigem Granitboden wachsen, und sogar in der Milch der Tiere, die sich von denselben genährt haben, nachgewiesen.

BUNSEN und KIRCHHOFF stellten ihre Beobachtungen lediglich in der Flamme des BUNSENSchen Brenners an und konnten daher, weil nur die Spektren weniger leicht flüchtiger Elemente ohne weiteres in der BUNSENflamme sichtbar werden, die immerhin zeitraubende Aufschliessung der Mineralien nicht umgehen.

Unter den erwähnten Umständen dürfte eine Methode der spektralanalytischen Untersuchung, die eine leichte Aufschliessung

¹ *Pogg. Ann.* [1860] 110, 161.

der Mineralien, ohne Anwendung besonderer Hilfsmittel, wie Natriumkarbonat und Fluorammonium, in sich schließt, nicht ohne Interesse sein.

Ganz abgesehen von der leichteren Ausführbarkeit, gewährt die angewandte Untersuchungsmethode den grossen Vorteil, daß ein Hinzukommen fremder Substanzen durch Benutzung unreiner Reagentien vollständig ausgeschlossen ist.

Diese Methode besteht nun in der Verwertung einer Flamme als Wärmequelle, die heiss genug ist, um fast alle Mineralien mit Leichtigkeit zu schmelzen und zu dissoziieren, und zwar ist das die Knallgasflamme in ihrer einfachsten Form als Leuchtgassauerstoffflamme.

Die erste Anwendung der Knallgasflamme und des Leuchtgassauerstoffgebläses zu spektralanalytischen Beobachtungen wurde von ALEXANDER MITSCHERLICH gemacht.¹ Er bediente sich dieser Methode neben den verschiedenen anderen, um Spektren von Metallen und deren Verbindungen zu erzeugen. Über die Art der Beobachtung selbst giebt MITSCHERLICH in seiner Abhandlung nichts Näheres an.

LECOQ DE BOISBAUDRAN, der für die praktische Anwendung der Spektralanalyse sehr wertvolle Beobachtungen machte, hat die Knallgas- und Leuchtgassauerstoffflamme nicht zu seinen Untersuchungen benutzt.

Auch H. W. VOGEL hat nur wenige Spektren in dieser Flamme beobachtet.²

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, ist bis jetzt der Leuchtgassauerstoffflamme als Wärmequelle für Spektralbeobachtungen nur geringe Beachtung geschenkt worden. Deshalb habe ich mich veranlaßt gefühlt, den Wert dieser Flamme für die Spektralanalyse im allgemeinen und insbesondere ihre Brauchbarkeit für die Untersuchung von Mineralien genauer zu studieren. Bevor ich aber zu der eigentlichen Anwendung der Spektralanalyse auf die Mineraluntersuchung übergehe, will ich zunächst einige allgemeine Betrachtungen über die mittelst der Knallgas- und der Leuchtgassauerstoffflamme erzeugten Spektren vorausschicken.

Die mannigfaltigsten Wärmequellen können dazu dienen, den für spektralanalytische Beobachtungen erforderlichen leuchtenden Dampf des betreffenden Stoffes zu erzeugen. Ausser der am häufigsten benutzten BUNSENflamme sind es die Leuchtgasverflüchtiger,³ die

¹ *Pogg. Ann.*, 121, 461.

² H. W. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse idrischer Stoffe*, 193.

³ ebenda, 230.

Wasserstoffflamme, der elektrische Flammenbogen und besonders der elektrische Induktionsfunke, die zu gedachtem Zwecke Anwendung finden.

Je nach der Temperatur der benutzten Wärmequelle weichen die Spektren außerordentlich von einander ab.

Für die mittelst der Leuchtgassauerstoffflamme erhaltenen Spektren ist es in erster Linie bemerkenswert, daß sie bei weitem glänzender und schöner sind, als die in der BUNSENflamme erzeugten, und daß sie infolgedessen auch wesentlich leichter zu beobachten sind.

Als das schönste von allen Spektren wegen seiner Farbenpracht und der Schärfe der Linien erwähnt MITSCHERLICH in seiner oben angeführten Abhandlung¹ das Manganspektrum (vergl. Taf. II, No. 2). Nach meinen Beobachtungen steht das Spektrum der Borsäure (vergl. Taf. II, No. 4) und das des Kupferchlorids (vergl. Taf. II, No. 11) dem Manganspektrum an Glanz sehr wenig nach. Am bandenreichsten von allen Spektren fand ich das Bleispektrum (vergl. Taf. II, No. 7).

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß mit Erhöhung der Temperatur die Linien niederer Brechbarkeit an Leuchtkraft verlieren, die Linien höherer Brechbarkeit aber an Leuchtkraft gewinnen. Dieser Satz wird am deutlichsten bestätigt gefunden beim Vergleich der in der BUNSENflamme und im elektrischen Funken erzeugten Spektren.

Also findet nicht, wie man annehmen sollte, bei einer Zunahme der Temperatur eine gleichmäßige Steigerung der relativen Intensität der einzelnen Linien und Banden statt, sondern es nimmt nur die Anzahl und Leuchtkraft der Linien im blauen Teil des Spektrums bei erhöhter Temperatur zu, während sie im roten Teil abnimmt.

Benutzt man zur Verdampfung der Stoffe das Leuchtgassauerstoffgebläse, so findet man, daß bei den meisten Spektren die Linien und Banden im blauen Teile viel weiter nach Violett reichen und bedeutend heller sind, als bei Anwendung der BUNSENflamme. Weniger auffallend ist hingegen bei ersteren Spektren die Abnahme an Leuchtkraft im roten Teil des Spektrums.

Besonders scharf markiert sich der Charakter der Knallgas- und Leuchtgassauerstoffspektren als in der Mitte zwischen den Spektren der BUNSENflamme und denen des elektrischen Funkens stehend bei Kalium, Natrium und Lithium.

¹ *Pogg. Ann.* [1864] 121. 461.

In der Anzahl der Linien sind die Knallgasspektren den Funkenspektren nahezu gleich, dagegen stimmen sie in der Helligkeitsstufung mehr mit denen des BUNSENBrenners überein.

So ist beispielsweise die rote Kaliumlinie sowohl in der BUNSENflamme als auch im Leuchtgassauerstoffgebläse die Hauptlinie; im Funkenspektrum wird eine in den beiden erwähnten Flammen untergeordnet auftretende Linie zur Hauptlinie.

Ähnlich verhält sich Lithium; hier ist die gelbe Linie bei Anwendung des BUNSENBrenners nur schwach sichtbar, in der Leuchtgassauerstoffflamme steht sie der roten Lithiumlinie an Helligkeit nicht viel nach, im Funkenspektrum endlich wird die gelbe Linie zur Hauptlinie, und die rote verliert an Helligkeit (vergl. Taf. I, No. 5, 6, 7).¹ Weiter treten bei Natrium und Kalium im Leuchtgassauerstoffspektrum die kontinuierlichen Spektren ebenso auf, wie in der BUNSENflamme, während sie bei den Funkenspektren dieser Elemente vollständig fehlen. Rubidium und Cäsium geben im Leuchtgassauerstoffgebläse sehr linienreiche Spektren, die im wesentlichen mit den in der BUNSENflamme erzeugten übereinstimmen; von Wichtigkeit für die Erkennung sind allein die blauen und violetten Hauptlinien.

Die Spektren der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Lithium bieten, wie ich im Laufe meiner Untersuchungen gefunden habe, höchst wichtige Anhaltspunkte für die quantitative Bestimmung dieser Elemente.

Ist nur wenig Natrium in einem Mineral gegenwärtig, so erscheint im Spektrum nur die charakteristische gelbe Linie; wird der Natriumgehalt gröfser, so kommen dazu noch nacheinander die zweite gelbe, die grüne und zuletzt die rote Linie. Bei Kalium und Lithium ist dieses Auftreten der verschiedenen Linien nacheinander noch aufleuchtender. Lithium zeigt, wenn nur Spuren davon gegenwärtig sind, die rote Linie, so bei Feuerstein und ähnlichen Gesteinen, bei einem etwas gröfseren Lithiumgehalt kommt noch die gelbe Linie hinzu, B. bei verschiedenen lithiumreichen Glimmern; ist schliesslich der Gehalt an Lithium sehr beträchtlich, wie bei Lepidolith, Triphylin und Spodumen, so sind alle 4 Linien, nämlich λ 670.6, λ 610.2, λ 497 und λ 460.4, sichtbar.

Man darf jedoch bei der Beurteilung der relativen Mengenverhältnisse der erwähnten Stoffe nicht unberücksichtigt lassen, dafs

¹ In den Zeichnungen ist die Helligkeit der Linien durch die Höhe derselben angedeutet, im Vergleich zur Natriumlinie, welche als hellste angenommen ist.

Ebenso verhält es sich mit Aluminium, das weder im elektrischen Funken, noch im Knallgas zur leichten Entdeckung geeigneter Linien giebt, mittelst der Absorptionsanalyse sich dagegen mit grosser Schärfe nachweisen läßt.

Nachdem ich das allgemeine Verhalten der wichtigeren Elemente in der Gebläseflamme im vorhergehenden näher betrachtet habe, will ich nun die Methode und die Ausführung meiner Untersuchungen selbst etwas eingehender beschreiben.

Meine Beobachtungen wurden sämtlich mit einem von Schmid und Haensch in Berlin angefertigten Spektroskop mit einfachen Prisma ausgeführt.

Die Skala meines Apparates war so eingestellt, daß die Natriumlinie (Sonnenlinie D) auf Teilstrich 100 fiel. Die Lage der übrigen Sonnenlinien ist aus der beifolgenden Tabelle ersichtlich.

Die Materialien, welche ich zur Einführung der Substanzen benutzte, sowie die angewendeten Flammen prüfte ich vor dem Gebrauche sorgfältig auf ihre Fähigkeit, für sich allein ein Spektrum zu liefern.

Zur Erzeugung der Leuchtgassauerstoffflamme benutzte ich den von LINNEMANN konstruierten Brenner. Dieser besteht im wesentlichen aus einem weiten äusseren Rohr, in welches das Leuchtgas eintritt, und einem sehr engen inneren Rohr, in welches der Sauerstoff geleitet wird. An der Ausströmungsöffnung mischen sich beide Gase und bilden gemeinschaftlich verbrennend die Leuchtgassauerstoffflamme.

Es ist bei den Untersuchungen mit dieser Flamme erforderlich, daß die Zuströmung des Sauerstoffes durch die an dem Brenner befindlichen Schrauben richtig reguliert wird. Der Brenner muß so eingestellt sein, daß die Flamme ungefähr 1 cm über der Ausströmungsöffnung eine Einschnürung zeigt. Diese Stelle ist die heisseste und wirkt zugleich am stärksten reduzierend; der äussere Teil der Flamme wirkt oxydierend.

Sobald die Zuströmung des Sauerstoffes zu gering ist, zeigt sich das bekannte äusserst glänzende Kohlenstoffspektrum (vergl. Taf. II, No. 12), welches man auch erhält, allerdings bei weitem nicht so schön und glänzend, wenn man den Spektralapparat auf den blauen Innenkegel der BUNSENflamme richtet.

Zur Vermeidung von Verwechslungen ist das Auftreten der Linien und Banden des Kohlenstoffspektrums wohl zu berücksichtigen.

Der für die Gebläseflamme benutzte Sauerstoff wurde in komprimierter Form aus der Sauerstofffabrik von Dr. Elkan in Berlin bezogen.

Eine bequem zu regulierende Ausströmung des Sauerstoffes ist durch Anbringung eines Druckreduzierventils an dem Cylinder¹ erzielt. Das Ventil kann nach jeder einzelnen Untersuchung mit Leichtigkeit sofort geschlossen werden, so daß der Verbrauch an Sauerstoff nur sehr gering ist.

Eine der größten Unbequemlichkeiten bei der Beobachtung mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses war bisher, wie auch H. W. VOGEL² angiebt, das schnelle Abschmelzen der zur Einführung der Substanzen benutzten Platindrähte.

Ich habe diesen Übelstand dadurch zu umgehen gesucht, daß ich an Stelle der zur Beobachtung in der BUNSENflamme gebräuchlichen Platindrähte, Kohlenstäbchen aus Retortenkohle von 2—3 mm Durchmesser anwandte.

Wenn auch die benutzten Kohlenstäbchen durchaus nicht rein waren (sie enthielten Spuren von Calcium, Kalium und Lithium, welche Stoffe selbst nach dem Auskochen mit Salzsäure nicht ganz zu entfernen waren), so konnten die Spektren dieser Elemente bei den Beobachtungen doch leicht eliminiert werden.

In Fällen, wo das Calciumspektrum störend war, oder wo ich besonders auf Lithium prüfen wollte, benutzte ich einen Stahldraht zur Einführung der Substanz in die Flamme. Bei Untersuchungen von Mineralien bediente ich mich einer Stahlpinzette, womit ich kleine Splitter in die Flamme brachte.

Um einen systematischen Gang bei der spektralanalytischen Untersuchung innezuhalten, ist es ratsam, die zu untersuchenden Körper erst einer spektroskopischen Prüfung in der BUNSENflamme zu unterwerfen, zunächst für sich und dann mit Salzsäure befeuchtet.

Handelt es sich um leicht zersetzbare Mineralien, so verraten sich in der BUNSENflamme schon Natrium, Kalium, Lithium, Strontium, Calcium und Baryum. Alsdann geht man erst zur Probe in der Leuchtgassauerstoffflamme über, worin man natürlich die Spektren dieser Stoffe noch einmal erhält; dazu kommen aber noch die

¹ Das Gewicht des etwa 1 m langen Cylinders, mit 1000 l Sauerstoff gefüllt, beträgt 37 Pfd.

² *Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe*, 193.

Das Spektrum der Borsäure (vergl. Taf. II, No. 3, 4), das an den nach beiden Seiten gleichmässig abgeschattierten Banden leicht von dem Baryum- und dem Manganspektrum zu unterscheiden ist, übertrifft in der Gebläseflamme ebenfalls das BUNSENflammenspektrum durch einen grösseren Bandenreichtum in seinem stärker gebrochenen Teile.

Bei Untersuchungen, die ich mit Schwermetallen und deren Salzen anstellte, fand ich, dass viele davon in der Gebläseflamme Linien zeigen, die in der BUNSENflamme nicht auftreten und nur im Funkenspektrum sichtbar sind. Dieser Umstand trägt für die leichte Erkennung von Schwermetallen, besonders in Erzen, ausserordentlich viel bei.

Das bandenreiche Spektrum der Bleiverbindungen zeigt eine scharfe blaue Linie λ 406 (vergl. Taf. II, No. 7). Die Banden dieses Spektrums sind nach der roten Seite hin abgeschattiert, während sie sich nach der blauen Seite scharf begrenzt zeigen.

Nach LECOQ DE BOISBAUDRAN¹ sind die Banden des Bleioxyds in der Flamme alle nach der roten Spektralseite scharf begrenzt.

Wismuth giebt eine blaue Linie λ 452 (vergl. Taf. II, No. 6) und Kupfer eine grüne, λ 510 (vergl. Taf. II, No. 10, 11).

Die erwähnten Linien gehören sämtlich den Metallspektren an und treten schon bei sehr geringen Mengen dieser Elemente auf. Ich erhielt die Spektren mit den charakteristischen Linien schon beim blossen Einbringen der Metalle in die Gebläseflamme. Doch bekommt man hier nicht, wie bei Anwendung des elektrischen Funkeninduktors und Metallelektroden, die reinen Metallspektren, sondern die der Metalloxyde.

Die Spektren der Metalle sind fast ausnahmslos reine Linienspektren, dagegen sind die Oxydspektren Bandenspektren, was bei den bandenreichen Spektren, die man durch Einbringen von Blei, Antimon und Zinn in die Gebläseflamme erhält, deutlich zu beobachten ist.

Die in der Gebläseflamme so charakteristische grüne Linie des Kupferspektrums ist in der BUNSENflamme überhaupt nicht sichtbar. Im Funkenspektrum des Kupfers findet sich die betreffende Linie als die von LECOQ DE BOISBAUDRAN mit α_2 bezeichnete Hauptlinie. Merkwürdigerweise tritt die andere Hauptlinie des Funkenspektrums α_1 , die dicht daneben liegt, in der Leuchtgassauerstoffflamme nicht auf.

Kupferoxyd (vergl. Taf. II, No. 10) giebt ausser dieser Linie nur noch 2 schwache verschwommene Linien im Rot, während Kupferchlorid (vergl. Taf. II, No. 11) neben diesen Linien noch

¹ *Spectres lumineux*, 149.

4 prachtvolle Streifen im Indigo bis nach Violett reichend und ein kontinuierliches Spektrum im Grün zeigt, worin man nur schwierig einzelne Linien unterscheiden kann. Es ist somit in der Leuchtgassauerstoffflamme ein einfaches Mittel gegeben, um ein reines Kupferoxydspektrum zu erzeugen. Gleichzeitig stellt sich durch Vergleich des Kupferoxydspektrums mit dem Kupferchloridspektrum heraus, daß nur die Banden im Indigo und Violett dem Chloridspektrum, resp. dem Salzsäurespektrum zuzuschreiben sind.

Metallisches Wismuth gab, in die Gebläseflamme gebracht, ausser der Wismuthlinie, λ 452, noch eine Linie im Grün, λ 535, die nur von einem Gehalt an Thallium herrühren kann.¹ Dieselbe Thalliumlinie erhielt ich auch durch Verbrennen von metallischem Cadmium in der Gebläseflamme.

Thalliumsalze zeigten in dieser Flamme nur die eine bekannte grüne Linie.

Eine Legierung von Blei und Wismuth gab das Bleispektrum höchst glänzend und liefs auch die Wismuthlinie, λ 452, deutlich auf den Bleibanden hervortreten.

Das Spektrum des Zinnoxys (vergl. Taf. II, No. 9) ist in der Gebläseflamme sehr bandenreich, aber wenig charakteristisch, da die Banden meist mit denen des Bleis zusammenfallen; überdies ist das Zinnspektrum bei weitem schwächer, als das Bleispektrum.

Magnesiumverbindungen geben im Leuchtgassauerstoffgebläse nur ein schwaches Spektrum, das dennoch für die Erkennung, wenigstens der leichter flüchtigen Verbindungen, nicht ohne Bedeutung ist.

Magnesiumchlorid und Staßfurter Karnallit zeigten die nach blau abgeschattierte Bande im Grün sehr gut; die grüne Hauptlinie des Funkenspektrums erschien weniger hell. Ein äußerst glänzendes Spektrum gab Magnesiumband beim Verbrennen in der Gebläseflamme (vergl. Taf. II, No. 5).

Auch bei diesem Spektrum ist die aus 6 einzelnen Linien bestehende Bande, die LECOQ DE BOISBAUDRAN im Funkenspektrum mit γ bezeichnet hat, die hellste. Weniger hervorragend zeigte sich die Doppellinie λ 517 und λ 518 α LECOQ. Für die praktische Erkennung von Magnesium bietet uns die Absorptionsspektralanalyse ein ausgezeichnetes Mittel dar, das den Methoden der Emissionsanalyse bei weitem vorzuziehen ist.

¹ MITSCHERLICH, *Pogg. Ann.* 121, 460.

Ich will an dieser Stelle noch eine tabellarische Zusammenstellung derjenigen Elemente folgen lassen, welche mittelst der verschiedenen spektralanalytischen Untersuchungsmethoden leicht aufzufinden sind. Vorzüglich zur Erkennung geeignet sind für:

BUNSENflamme:

Natrium
Kalium
(Lithium)
Strontium
Calcium
Baryum

Leuchtgassauerstoffgebläse:

Baryum Mangan
Borsäure Blei
Lithium Kupfer
Indium Wismuth
Thallium (Antimon)
Rubidium (Zinn)
Cäsium (Magnesium)

Funke:

Zink
Cadmium
Quecksilber
Silber
(Magnesium)

Absorption:

Magnesium
Aluminium
Eisen
Kobalt
Nickel
Chrom
Uran
(Mangan)¹

Skalenteil				Wellenlänge			
Skalenteil				Wellenlänge			
K α	64	768.0	Flamme	Cd α	132.5	508.5	Funke
B (Sonne)	76.5	686.7	Sonne	F (Sonne)	145.3	486	Sonne
Li α	79.8	670.6	Flamme	Zn α	148	481.2	Funke
C (Sonne)	83	656.2	Sonne	Cd β	149	479.9	Funke
Cd γ	85.5	643.8	Funke	Zn γ	154	472.1	Funke
Zn β	87.5	636.1	Funke	Zn δ	157	468.1	Funke
Li β	94	610.1	Flamme	Sr δ	162.5	460.7	Flamme
D (Sonne)	100	589.2	Sonne (N.-linie)	Cs β	163	459.7	Flamme
Cu γ	103.8	578.1	Funke	Cs α	166	456	Flamme
Cu δ	106.5	570.0	Funke	ln α	170	451	Flamme
Ag α	115	546.4	Funke	G (Sonne)	188.5	430.7	Sonne
Tl	120	534.9	Flamme	Ca δ	196.5	422.6	Flamme
E (Sonne)	123.5	527	Sonne	Rb β	198	421.6	Flamme
Ag β	126.5	520.8	Funke	Rb α	199.2	420	Flamme
b (Sonne)	128.5	517.7	Sonne	K γ	218	404.4	Flamme

Nach einiger Übung lernt man jedoch den Charakter der einzelnen Spektren so genau kennen, daß man nicht nur an der Lage der Linien, sondern auch an ihrer Schärfe und Abschattierung sofort erkennt, welchen Elementen sie angehören, ohne daß man nötig hat, ihre Wellenlängen vorher zu bestimmen.

¹ In Form von Übermangansäure, die sich, wie ihre Salze, durch ein wohl charakterisiertes Absorptionsspektrum auszeichnet.

Der für die Gebläseflamme benutzte Sauerstoff wurde in komprimierter Form aus der Sauerstofffabrik von Dr. Elkan in Berlin bezogen.

Eine bequem zu regulierende Ausströmung des Sauerstoffes ist durch Anbringung eines Druckreduzierventils an dem Cylinder¹ erzielt. Das Ventil kann nach jeder einzelnen Untersuchung mit Leichtigkeit sofort geschlossen werden, so daß der Verbrauch an Sauerstoff nur sehr gering ist.

Eine der größten Unbequemlichkeiten bei der Beobachtung mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses war bisher, wie auch H. W. VOGEL² angiebt, das schnelle Abschmelzen der zur Einführung der Substanzen benutzten Platindrähte.

Ich habe diesen Übelstand dadurch zu umgehen gesucht, daß ich an Stelle der zur Beobachtung in der BUNSENflamme gebräuchlichen Platindrähte, Kohlenstäbchen aus Retortenkohle von 2—3 mm Durchmesser anwandte.

Wenn auch die benutzten Kohlenstäbchen durchaus nicht rein waren (sie enthielten Spuren von Calcium, Kalium und Lithium, welche Stoffe selbst nach dem Auskochen mit Salzsäure nicht ganz zu entfernen waren), so konnten die Spektren dieser Elemente bei den Beobachtungen doch leicht eliminiert werden.

In Fällen, wo das Calciumspektrum störend war, oder wo ich besonders auf Lithium prüfen wollte, benutzte ich einen Stahldraht zur Einführung der Substanz in die Flamme. Bei Untersuchungen von Mineralien bediente ich mich einer Stahlpinzette, womit ich kleine Splitter in die Flamme brachte.

Um einen systematischen Gang bei der spektralanalytischen Untersuchung innezuhalten, ist es ratsam, die zu untersuchenden Körper erst einer spektroskopischen Prüfung in der BUNSENflamme zu unterwerfen, zunächst für sich und dann mit Salzsäure befeuchtet.

Handelt es sich um leicht zersetzbare Mineralien, so verraten sich in der BUNSENflamme schon Natrium, Kalium, Lithium, Strontium, Calcium und Baryum. Alsdann geht man erst zur Probe in der Leuchtgassauerstoffflamme über, worin man natürlich die Spektren dieser Stoffe noch einmal erhält; dazu kommen aber noch die

¹ Das Gewicht des etwa 1 m langen Cylinders, mit 1000 l Sauerstoff gefüllt, beträgt 37 Pfd.

² *Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe*, 193.

Körper, welche in der Bunsenflamme überhaupt kein Spektrum geben, wie Blei, Wismut, Kupfer u. s. w., und die, welche nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind.

Der Untersuchung mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses würde sich die Prüfung mit dem Funkeninduktor anschließen, um die Gegenwart von Zink und Cadmium, deren Salze im elektrischen Funken ausgezeichnete Spektren geben, nachzuweisen.

Bei dieser Prüfung würde sich gleichzeitig Magnesium durch seine charakteristischen grünen Linien kennzeichnen.

Ist die zu untersuchende Substanz stark kupferhaltig, so thut man gut, das Kupfer mit Rhodanammonium vor der Untersuchung im Funken als Kupferrhodanid auszufällen, denn das sehr glänzende Kupferspektrum hindert leicht die Erkennung der anderen Elemente. Zur Untersuchung der Substanzen im Induktionsfunken benutzte ich den von H. W. VOGEL angegebenen Entlader¹ und eine Tauchbatterie von 4 Chromsäureelementen.

Die Prüfung auf Magnesium und Aluminium würde endlich, wie schon erwähnt, mittelst der von LEPEL und UFFELMAN vorgeschlagenen Proben durch Absorptionsspektralanalyse anzustellen sein.

Für die Ausführung dieser Untersuchungen ist die hohe Temperatur der Leuchtgassauerstoffflamme von grossem Vorteil, da in derselben die meisten Mineralien zu einem Glase zusammen schmelzen, und die Mineralien bekanntlich nach dem Schmelzen von Säuren ungleich leichter angegriffen werden, als ungeschmolzen.

Um das in der Gebläseflamme bereits aufgeschlossene Mineral noch aufzulösen, schlägt man die geschmolzene Probe ab und kocht sie nach dem Pulverisieren mit Salzsäure.

Die Erkennung des Magnesiums und Aluminiums beruht nur auf der Überführung dieser Körper in Verbindungen mit organischen Farbstoffen und Beobachtung der Absorptionsspektren. Hierzu ist am besten der rote Farbstoff der Alkannawurzel geeignet.

Zur Ausführung der Analyse stellt man zunächst eine Probe flüssigkeit her durch Übergiessen eines Spänchens Alkannawurzel mit einer Mischung von 5 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther, dann verdünnt man die rote Flüssigkeit, bis die 3 Absorptionsstreife deutlich erkennbar sind; hierauf setzt man einen Tropfen Ammoniumkarbonatlösung 1 : 6 hinzu, wodurch die Lösung eine violette Farb

¹ H. W. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse*, 96.

annimmt. Bei Zusatz einer Magnesiumverbindung wird die Mischung sofort tief blauviolett, und es tritt ein intensiver Absorptionsstreifen im Orange zwischen den Sonnenlinien d und D auf.

Zur Erkennung von Aluminium eignet sich von den zahlreichen Lacken, die Thonerde mit organischen Farbstoffen bildet, am besten der Lack des Blauholzfarbstoffes. Die wässrige Abkochung des Blauholzes, welche einen Absorptionsstreifen dicht bei der Sonnenlinie D giebt, wird auf Zusatz von Alaunlösung schön violett, und der Streifen wächst bedeutend über die D -Linie hinaus, bis ziemlich an d im Orange.

Chrom ist bei der spektroskopischen Untersuchung der ursprünglichen Lösung an dem charakteristischen Absorptionsstreifen auf der D -Linie leicht erkennbar. Ferner lassen sich durch Absorptionsanalyse Eisen, Nickel, Kobalt und Uran leicht nebeneinander auffinden.¹

Bei Untersuchungen, die ich über das Verhalten des Rhodan ammoniums zu den Metallverbindungen anstellte, fand ich, daß Wismuthsalze mit einem Überschuss von Rhodanammonium oder Rhodankalium eine sehr intensive Gelbfärbung zeigen, die von dem entstandenen Wismuthrhodanid herrührt. Die Reaktion ist äußerst empfindlich; nur ist es notwendig, das bei Zusatz von Wasser entstehende basische Salz des Wismuthnitrats durch ein paar Tropfen Salpetersäure zu lösen. Selbst in Gemischen tritt die Gelbfärbung immer höchst charakteristisch auf; bei Anwesenheit von Eisen ist diese Probe natürlich nicht anwendbar. Die gelbe Lösung zeigt im Spektroskope eine Auslöschung des Blau bis zur Sonnenlinie E .

Es mag noch darauf hingewiesen sein, daß es für spektralanalytische Beobachtungen zur leichten und bequemen Bestimmung der Linien von großem Vorteil ist, wenn man für den zu benutzenden Apparat eine Wellenlängenkurve herstellt, wie sie LECOQ DE BOISBAUDRAN in seinen *Spectres lumineux*, 23, vorschlägt.²

¹ H. W. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse*, 266.

² Man trägt zu dem Zwecke auf Millimeterpapier als Abscissen die Skalenteile des Apparates und als Ordinaten die Wellenlängen auf. Dann bestimmt man möglichst viele scharfe Linien nach ihrer Lage im Apparate und markiert sie durch Punkte an den betreffenden Stellen des Millimeterpapiers. Verbindet man nun die einzelnen Punkte untereinander durch eine Linie, so stellt diese die gewünschte Kurve dar.

Zur Konstruktion einer solchen Kurve für den von mir benutzten Apparat habe ich die folgenden 30 Linien bestimmt:

Ich will an dieser Stelle noch eine tabellarische Zusammenstellung derjenigen Elemente folgen lassen, welche mittelst der verschiedenen spektralanalytischen Untersuchungsmethoden leicht aufzufinden sind. Vorzüglich zur Erkennung geeignet sind für:

BUNSENflamme:

Natrium
Kalium
(Lithium)
Strontium
Calcium
Baryum

Leuchtgassauerstoffgebläse:

Baryum Mangan
Borsäure Blei
Lithium Kupfer
Indium Wismuth
Thallium (Antimon)
Rubidium (Zinn)
Cäsium (Magnesium)

Funke:

Zink
Cadmium
Quecksilber
Silber
(Magnesium)

Absorption:

Magnesium
Aluminium
Eisen
Kobalt
Nickel
Chrom
Uran
(Mangan)¹

Skalenteil				Wellenlänge			
Skalenteil				Wellenlänge			
K α	64	768.0	Flamme	Cd α	132.5	508.5	Funke
B (Sonne)	76.5	686.7	Sonne	F (Sonne)	145.3	486	Sonne
Li α	79.8	670.6	Flamme	Zn α	148	481.2	Funke
C (Sonne)	83	656.2	Sonne	Cd β	149	479.9	Funke
Cd γ	85.5	643.8	Funke	Zn γ	154	472.1	Funke
Zn β	87.5	636.1	Funke	Zn δ	157	468.1	Funke
Li β	94	610.1	Flamme	Sr δ	162.5	460.7	Flamme
D (Sonne)	100	589.2	Sonne (N.linie)	Cs β	163	459.7	Flamme
Cu γ	103.8	578.1	Funke	Cs α	166	456	Flamme
Cu δ	106.5	570.0	Funke	In α	170	451	Flamme
Ag α	115	546.4	Funke	G (Sonne)	188.5	430.7	Sonne
Tl	120	534.9	Flamme	Ca δ	196.5	422.6	Flamme
E (Sonne)	123.5	527	Sonne	Rb β	198	421.6	Flamme
Ag β	126.5	520.8	Funke	Rb α	199.2	420	Flamme
b (Sonne)	128.5	517.7	Sonne	K γ	218	404.4	Flamme

Nach einiger Übung lernt man jedoch den Charakter der einzelnen Spektren so genau kennen, daß man nicht nur an der Lage der Linien, sondern auch an ihrer Schärfe und Abschattierung sofort erkennt, welchen Elementen sie angehören, ohne daß man nötig hat, ihre Wellenlängen vorher zu bestimmen.

¹ In Form von Übermangansäure, die sich, wie ihre Salze, durch ein wohl charakterisiertes Absorptionsspektrum auszeichnet.

Es kommt allerdings viel darauf an, in welcher Form die Substanzen vorliegen. Bei leicht zu verflüchtigenden Salzen wird man in den meisten Fällen schon in der BUNSENflamme ein Spektrum erhalten, während beim Vorkommen derselben Elemente in Mineralien zur Beobachtung des Spektrums erst die Leuchtgassauerstoffflamme ausreicht.

Als Ergebnisse meiner Untersuchungen, die sich in der Hauptsache auf Prüfung von Mineralien mittelst des Leuchtgassauerstoffgebläses erstreckten, seien im folgenden die untersuchten Mineralien und die darin entdeckten Elemente angeführt.

Mit Ausnahme der Calciumsilikate, die nach dem Schmelzen erst mit Salzsäure befeuchtet werden mußten, gaben die Mineralien beim bloßen Einbringen in die Gebläseflamme schon die entsprechenden Spektren.

Zunächst untersuchte ich Mineralien, deren Spektren man teils schon in der BUNSENflamme nach dem Befeuchten mit Salzsäure erhält.

Es zeigten in der Gebläseflamme Strontianit, Cölestin, Aragonit, Gyps, Witherit und Schwerspat ohne Salzsäure sehr glänzende Spektren der in diesen Mineralien enthaltenen Elemente Strontium, Calcium und Baryum.

Calciumverbindungen, wie Kreide, Marmor und Gyps, ergaben fast immer einen geringen Strontiumgehalt, ebenso waren Strontiummineralien nie frei von Calcium.

Der Rüdersdorfer Kalk, sowohl der lockere Schaumkalk, als auch der blaue Wellenkalk, zeigten keine Strontiumreaktion. Ich benutzte ihn deshalb, um strontiumfreies Chlorcalcium für die Spektralreaktionen herzustellen. Das käufliche Chlorcalcium war stets strontiumhaltig. Auch BUNSEN hat bereits in verschiedenen Kalken einen Strontiumgehalt spektralanalytisch erkannt. Der Rüdersdorfer Fasergyps zeigte die Strontiumreaktion ebenfalls nicht.

Korallen von Kapri und Ceylon erwiesen sich bei der Einführung in die Leuchtgassauerstoffflamme als stark strontiumhaltig, ein gleiches Auftreten der Strontiumlinien neben denen des Calciums zeigten Austernschalen, Muscheln und die Gehäuse anderer im Wasser lebender Tiere. Die Lithiumlinie trat bei all diesen Körpern sehr deutlich auf.

Granat liefs nach dem Schmelzen und Befeuchten mit Salzsäure Kalium, Calcium und Lithium erkennen.

Alaunstein zeigte die Kaliumlinien sofort.

Lithiumglimmer gab neben der roten Kaliumlinie die rote und gelbe Lithiumlinie. Von zwölf verschiedenen Glimmerarten, teils Kalium, teils Magnesiumglimmer, zeigten fast alle einen Gehalt an Lithium. Hervorragend lithiumhaltig waren: Margarodit aus Dabrowa, Phlogopit aus Jefferson und Kaliglimmer aus Falun. Fast lithiumfrei war der Glimmer von Aschaffenburg.

Lepidolith und Triphylin zeigten neben Lithium, Kalium und Calcium noch einen Gehalt an Rubidium und Cäsium, der sich durch die blauen und violetten Linien offenbarte.

Pyrolusit und Psilomelan gaben nach dem Befeuchten mit Salzsäure das Manganspektrum sehr deutlich. Sieben Psilomelane von verschiedenen Fundorten, die ich untersuchte, erwiesen sich alle als mehr oder weniger lithiumhaltig.

Demnach ist das Vorkommen von Lithium bei den Psilomelanen, wie auch LASPEYRES¹ spektralanalytisch nachwies, ziemlich allgemein.

Barytpsilomelane waren besonders durch die grüne Baryumlinie λ 554 leicht zu erkennen.

In einem kürzlich untersuchten Psilomelan aus dem Spelsart machte sich ein Thalliumgehalt neben Kalium und Lithium deutlich bemerkbar.

Prüfungen von glimmerhaltigen Gesteinen aus Schlesien, die ich auf Veranlassung des Königl. Landesgeologen Dr. DATHE anstellte,² ergaben in Pegmatiten, Biotitgneissen, Zweiglimmergneissen und anderen Gesteinen aus der Umgegend von Salzbrunn ohne Vorarbeiten einen nach der Helligkeit der Linien leicht zu beurteilenden Lithiumgehalt. Durch diese in wenigen Minuten ausgeführten Untersuchungen konnte der Ursprung des bedeutenden Lithiumvorkommens in den kohlensäurehaltigen Salzbrunner Mineralwässern erklärt werden.

Nauheimer und Kreuznacher Mutterlaugen, die ich in der Gebläseflamme untersuchte, zeigten sofort die Rubidium- und Cäsiumlinien mit grosser Deutlichkeit neben den Linien der anderen darin enthaltenen Elemente.

Die Kreuznacher Mutterlauge enthielt noch Lithium, Natrium, Kalium, Calcium und Strontium, während sich die Nauheimer Mutterlauge als strontiumfrei erwies.

¹ *Jahrbuch der Mineralogie* [1873] 164.

² Dr. DATHE, *Geologische Beschreibung der Umgebung von Salzbrunn*. Abhandlung der Königl. Preuss. geolog. Landesanstalt, 112 ff.

In der BUNSENflamme offenbart sich beim Einbringen der Mutterlauge der Cäsium- und Rubidiumgehalt nicht ohne weiteres; man muß vielmehr, wie es auch BUNSEN gethan hat, als er das Cäsium und Rubidium in der Dürkheimer Mutterlauge entdeckte, zunächst die Erdalkalien abscheiden und dann aus den übrigbleibenden Alkalisalzen das Lithium entfernen; im Rückstande erkennt man dann erst das Cäsium und Rubidium. Der Lithiumgehalt ist in diesen Mutterlaugen sehr bedeutend.

Um auch hiesige Brunnenwasser auf Lithium zu untersuchen, wurden mehrere davon nach dem Eindampfen im Leuchtgassauerstoffgebläse geprüft. Die rote Lithiumlinie trat meist nur schwach auf, so daß nur auf Gegenwart von Spuren dieses Elementes geschlossen werden konnte.

Von der Berliner Solquelle, die aus einem 234 m tiefen Bohrloch quillt, dampfte ich 10 l ein und stellte insbesondere Untersuchungen auf Rubidium und Cäsium an; es war mir jedoch selbst in der Gebläseflamme nicht möglich, das Vorhandensein dieser Elemente nachzuweisen. Lithium machte sich mit Leichtigkeit kenntlich, ebenso war eine nicht unbedeutende Strontiumreaktion bemerkbar. Schon im vorhergehenden wies ich darauf hin, daß besonders die kohlensäurehaltigen Quellen ausnahmsweise viel Lithium führen. Daraus geht hervor, daß kohlensäurereiche Wässer ein größeres Lösungsvermögen für Lithium besitzen, als an Kohlensäure arme.

Eine auffallende Erscheinung ist es, daß in den Stafsfurter Abraumsalzen Karnallit, Kainit, Kieserit, Polyhalit und Sylvin kein Lithium, das sonst gewöhnlich in Mineralien mit Kalium zusammen vorkommt, zu finden war.

Da doch in unseren heutigen Meeren schon von BUNSEN Lithium in nicht unbedeutenden Mengen nachgewiesen ist,¹ so sollte man annehmen, daß auch in den Mutterlaugensalzen eines früheren Meeresbeckens, also in den Stafsfurter Abraumsalzen, Lithium zu finden sein müßte.

Rubidium, Cäsium und Thallium, welche Stoffe in den Abraumsalzen spektralanalytisch nachgewiesen sind,² waren durch bloßes Einbringen des rohen Materials in die Gebläseflamme nicht aufzufinden.

Nach neueren Untersuchungen von FEIT und KUBIERSCHKY³ reichert sich bei der Darstellung des Chlorkaliums aus dem Karnallit

¹ *Pogg. Ann.* 110, 173.

² Dr. PFEIFFER, *Handbuch der Kali-Industrie*, 20 u. 79.

³ *Chem.-Zt.* 16, 335.

das Rubidium und Cäsium in dem sogenannten künstlichen Karnallit, so daß selbst eine Darstellung dieser Elemente aus Karnallit lohnend wird.

In dem künstlichen Karnallit, wovon ich eine Probe Herrn Direktor KUBIERSCHKY verdanke, konnte das Rubidium leicht nachgewiesen werden, wenn aus einer gesättigten Lösung des Salzes mittelst Zinnchlorid das Kalium- und Rubidiumzinndoppelsalz gefällt wurde. Dieses Doppelsalz zeigte in der Gebläseflamme Rubidium- und Kaliumlinien sehr deutlich. Nach mehrmaligem Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure konnte das Salz fast kaliumfrei erhalten werden.

Der Grund, daß die Rubidiumlinien, die sich in der Nauheimer und Kreuznacher Mutterlauge so leicht offenbaren, im Karnallit nach mehreren Vorarbeiten erkennbar sind, ist jedenfalls dem außerordentlich hellen Auftreten des kontinuierlichen Kaliumspektrums zuzuschreiben.

Der wachsgelbe Tachydit aus Staßfurt, ein Bestandteil der Abraum- und Braunsalze, zeigte bei der Untersuchung in der Gebläseflamme eine ganz hervorragende Strontiumreaktion, wovon ich weder in RAMMELSBERG'S *Mineralchemie*, noch in anderen Werken etwas erwähnt fand. Nach der sehr bedeutenden Helligkeit der Linien, die schon in der BUNSENflamme kenntlich werden, zu urteilen, scheint der Strontiumgehalt im Tachydit nicht unbeträchtlich zu sein.

Durch zahlreiche Untersuchungen in der Gebläseflamme konnte ich einen Gehalt an Lithium in fast allen Mineralien und Gesteinen nachweisen. Die rote Lithiumlinie tritt, der Menge des vorhandenen Lithiums entsprechend, mit außerordentlich wechselnder Deutlichkeit auf, so daß man in der Lage ist, aus der Helligkeit der Linie einen größeren oder geringeren Lithiumgehalt zu schließen.

So zeigten beispielsweise verschiedene Glasarten immer die Lithiumlinie neben den gleichzeitig auftretenden Linien des Natriums und Kaliums.

Gewöhnlicher Feuerstein, Schiefer, Porzellan, Thon u. s. w. gab, wenn in die Gebläseflamme gebracht, alle die rote Lithiumlinie.

Bei den untersuchten Feldspäten war der Lithiumgehalt meist nur gering. Nur die Karlsbader und Bavenoer Feldspäte zeigten sich stärker lithiumhaltig. Der Kaliumgehalt offenbarte sich in den Feldspäten sofort.

Im folgenden habe ich das Auftreten der Lithiumlinie nicht immer erwähnt, obwohl dasselbe fast ausnahmslos beobachtet wurde.

Labradorit zeigte die Calciumbanden erst nach dem Schmelzen und dem Befeuchten mit Salzsäure deutlich.

Natrolith aus Böhmen enthielt neben Natrium Spuren von Kalium.

Wollastonit und Scolecit (Kalkmesotyp) von Island zeigten erst nach dem Schmelzen und dem Befeuchten mit Salzsäure das Calciumspektrum.

Apatit gab die Calciumbanden beim bloßen Glühen; ebenso verhielt sich Flussspat.

Im Cyanit war Lithium, Kalium und Calcium leicht zu erkennen.

Augit aus Böhmen zeigte Kalium deutlich; nach dem Schmelzen und Befeuchten mit Salzsäure traten auch die Calciumbanden auf.

Asbest aus Zöblitz gab nach dem Befeuchten mit Salzsäure die Calciumbanden.

Turmaline zeigten beim bloßen Glühen sofort das Borsäurespektrum sehr glänzend. Ich untersuchte fünf Turmaline, darunter einen fleischfarbenen von Rozena, der sich als sehr stark lithiumhaltig erwies. Der Lithiumgehalt in den farblosen Turmalinen von Elba wurde an der äußerst hell auftretenden roten und gelben Linie erkannt.

Auch die anderen untersuchten Turmaline zeigten sich ausnahmslos lithiumhaltig.

Es sind also, wie aus den Untersuchungen hervorgeht, Glimmer, Turmalin und Psilomelan diejenigen Mineralien, in denen Lithium am verbreitetsten vorkommt.

Axinit von Burg und Treseburg gab, wie Turmalin, das Borsäurespektrum sehr deutlich.

Salit aus dem Fichtelgebirge, Diopsid aus dem Zillerthal, Hornblende von Schmiedeberg und Aktinolit aus dem Zillerthal zeigten alle nach dem Schmelzen und Befeuchten mit Salzsäure das Calciumspektrum; außerdem gaben diese Mineralien die Kalium- und Lithiumlinie.

Der gelbe Vesuvian von Monzoni zeigte ein deutliches Borsäurespektrum. In der von RAMMELSBERG veröffentlichten Analyse dieses Materials¹ fand ich davon nichts erwähnt, es muß demnach angenommen werden, daß der Borsäuregehalt nur gering ist.² Zwei andere Vorkommnisse von Vesuvian, der von Eger (sog. Egeran) und der von Zermatt, gaben das Borsäurespektrum nicht.

¹ RAMMELSBERG, *Mineralchemie*, 602.

² Von JANNASCH wurde Borsäure bereits in einem Vesuvian vom Wilui aufgefunden.

Das Calciumspektrum zeigte Vesuvian beim bloßen Glühen.

Wolframit von Schlaggenwald und Zinnwald gab beim Einführen in die Leuchtgassauerstoffflamme sehr deutlich eine Linie im Blau und eine schwächere im Indigo. Nachdem ich die Wellenlängen dieser Linien bestimmt hatte, fand ich, daß selbige nur dem Indium angehören konnten. Darauf untersuchte ich noch andere Vorkommnisse von Wolframit auf Indium, fand aber nur noch in einem aus dem Ural eine annähernd gleiche Menge, wie in dem Zinnwalder und Schlaggenwalder. Mexikanische und französische Wolframite gaben die Indiumlinie nur sehr schwach oder gar nicht.¹

Von Zinkerzen, die ich ebenfalls auf Indium prüfte, enthielt nur die Zinkblende vom Rammelsberg bei Goslar größere Mengen dieses Metalles, während sich andere Blenden als indiumfrei erwiesen.

Die Zinkblende vom Rammelsberg zeigte neben der Indiumlinie noch das Bleispektrum sehr deutlich.

Sämtliche Zinkblenden, besonders die von Santander, hatten die Eigenschaft, in der Flamme sehr heftig, fast explosionsartig, zu dekrepitieren. Dieser Umstand erschwert die Beobachtung im Leuchtgassauerstoffgebläse beträchtlich. Man kann sich jedoch helfen, wenn man einen Splitter des Minerals vor dem Einbringen in die Gebläseflamme vorsichtig in der BUNSENflamme erwärmt.

Kieselzinkerz und Galmei gaben in der Gebläseflamme kein Spektrum. Ebenso wenig war der Galliumgehalt in einer Zinkblende von Bensberg und in anderen galliumhaltigen Blenden zu entdecken. Es scheint sich demzufolge das Gallium in der Leuchtgassauerstoffflamme noch nicht kenntlich zu machen, und erst die bedeutend höhere Temperatur des elektrischen Funkens scheint zu seiner Verflüchtigung auszureichen.

Cerit, Orthit und Fergusonit, die bekannten Cer- und Lanthanmineralien, gaben in der Gebläseflamme kein Spektrum.

Bleiglanz von verschiedenen Fundorten zeigte das Bleispektrum sofort beim Einbringen in die Gebläseflamme höchst glänzend und zeichnete sich durch helles Auftreten der scharfen blauen Linie λ 406 aus. Dasselbe Spektrum erhält man beim Cerussit und Gelbbleierz.

Meneghinat zeigte das Bleispektrum ebenfalls sehr deutlich; das viel schwächere Antimonspektrum wurde allerdings dadurch gänzlich verdeckt.

¹ Mit der quantitativen Bestimmung des Indiumgehaltes im Wolframit, der nicht unbedeutend zu sein scheint, bin ich zur Zeit beschäftigt, und denke die Resultate bald veröffentlichen zu können.

Bournonit gab neben der sehr auffallenden Bleireaktion die schon erwähnte charakteristische Kupferlinie λ 510; das Antimon-spektrum wurde auch hier durch das Bleispektrum verdeckt.

Malachit mußte erst mit Salzsäure befeuchtet werden, ehe das Kupferspektrum deutlich hervortrat.

Fahlerz zeigte das Kupfer und Bleispektrum sofort.

Silber gab weder als Metall, noch in Verbindungen, wie Chlorsilber, Cyansilber und Silbernitrat, in der Gebläseflamme ein Spektrum. Nach Untersuchungen von MITSCHERLICH geben Cyansilber und Cyanquecksilber in der Knallgasflamme Spektren; mir war es jedoch bei Anwendung des Leuchtgassauerstoffgebläses trotz vielfacher Versuche nicht möglich, von diesen Stoffen ein Spektrum zu erhalten.

Bei Prüfung des Uranpecherzes von Johannegeorgenstadt machte sich außer Kupfer ein Thalliumgehalt durch die charakteristische grüne Linie λ 534.9 kenntlich. Die Spektren des Bleis, Baryums und Mangans traten im Uranpecherz ebenfalls schwach auf.

Pyrite aus Spanien und aus Röras zeigten die Thalliumlinie sofort beim Einbringen in die Gebläseflamme sehr hell; weniger thalliumhaltig war der Kies von Altenhunden in Westfalen. Der Kies von Schwelm erwies sich als fast thalliumfrei. Die kupferhaltigen Abbrände des Rio-Tinto-Pyrites gaben die Thalliumreaktion nicht mehr, ein Beweis dafür, daß das Thallium vollständig mit dem Schwefeldioxyd bei der Schwefelsäuredarstellung verflüchtigt wird. Nach Befeuchten mit HCl zeigten die Pyrite die grüne Eisenlinie λ 527.

Spateisenstein gab, mit Salzsäure angefeuchtet, das Mangan- und das Baryumspektrum. Grauspießglanz zeigte ebenso wie Antimonpentasulfid und andere Antimonverbindungen das allerdings wenig charakteristische Spektrum des Antimons, dessen Banden gleich denen des Bleis nach der roten Seite des Spektrums abgeschattiert sind (vergl. Taf. II, No. 8). Metallisches Antimon gab dasselbe Spektrum, aber schwächer.

Die untersuchten Mineralien stammen zum größten Teile aus der Sammlung der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg. Eine nicht unbedeutende Anzahl verdanke ich Herrn Professor Dr. RÜDORFF, Herrn Professor Dr. WITT und Herrn Geheimrat Professor Dr. KLEIN. Es mag mir an dieser Stelle gestattet sein, diesen Herren, sowie Herrn Professor Dr. VOGEL und Herrn Professor Dr. HIRSCHWALD die mir in der bereitwilligsten Weise entgegenkamen, meinen Dank auszusprechen.

Zusammenfassende Schlussbetrachtungen.

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, daß die Prüfung von Mineralien auf spektralanalytischem Wege unter Anwendung des Leuchtgassauerstoffgebläses beachtenswerte Vorteile bietet, da man, ohne aufzuschließen und ohne aufzulösen, die Stoffe sofort durch einen Blick in den Spektralapparat erkennt und minimale Mengen von Elementen, wie Indium, Cäsium, Rubidium, Lithium und Thallium entdeckt, die sich ohne Vorarbeiten in der BUNSENflamme nicht verraten.

Weiter hat sich bei meinen Arbeiten herausgestellt, daß Lithium, wenigstens in geringer Menge, eine viel weitere Verbreitung in der Natur hat, als man bisher annahm. Zeigte sich doch die Lithiumlinie mehr oder weniger hell fast in allen untersuchten Mineralien und Gesteinen.

Praktisch konnte die Methode bereits zur Feststellung des bisher rätselhaft gebliebenen Ursprungs des Lithiumgehaltes in den Salzbrunner Mineralwässern angewendet werden.¹

Um die charakteristischen Merkmale der in der Gebläseflamme erhaltenen Spektren noch einmal zusammenzufassen, sei darauf hingewiesen, daß die Linien und Banden im stärker gebrochenen Teil des Spektrums sich durch außerordentliche Leuchtkraft auszeichnen und infolgedessen gerade die in der BUNSENflamme schwer sichtbaren blauen und violetten Linien für die Erkennung der Elemente Bedeutung gewinnen.

Dieses hervorragende Auftreten der erwähnten Linien bei Anwendung der Gebläseflamme ist ein Beweis für den eingangs angeführten Satz, daß bei Zunahme der Temperatur die Linien im stärker gebrochenen Teil des Spektrums an Leuchtkraft gewinnen.

Wegen der leichten Ausführbarkeit und der unübertroffenen Schärfe scheint diese Untersuchungsmethode besonders geeignet, um in möglichst kurzer Zeit einen Aufschluß über die chemische Natur eines Minerals zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im spektralanalytischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1893.

¹ Dr. DATHE, *Geologische Beschreibung der Umgebung von Salzbrunn*.

Über die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und metallisches Wolfram.

Von

EDGAR F. SMITH und VICKERS OBERHOLTZER.

Nachdem wir die beiden obigen Metalle sorgfältig dargestellt und uns von ihrer außerordentlichen Reinheit überzeugt hatten, schien es uns von Interesse, ihr Verhalten gegen Einwirkung verschiedener Gase bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Zunächst stellten wir ihr Verhalten in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas fest. Die Temperatur wurde bis zur Rotglühhitze gesteigert, ohne daß jedoch irgend eine Einwirkung stattfand. Ebenso blieben beide Metalle unverändert, als sie in einem lebhaften Strome trockenen Ammoniakgases bis zur Rotglut erhitzt wurden. Die Zeitdauer, während welcher die erwähnten Gase über die erhitzten Metalle geleitet wurden, betrug in jedem Falle eine Stunde.

Unser nächster Versuch bestand darin, das Verhalten dieser beiden Metalle in einer Atmosphäre von Carbonylchlorid (COCl_2) festzustellen. Letztere Verbindung stellten wir dar, indem wir sorgfältig getrocknetes Chlorgas im Verein mit überschüssigem Kohlenoxydgas bei Rotglut durch eine mit Knochenasche gefüllte Röhre aus böhmischem Glase leiteten. Die Luft in der Röhre wurde zunächst vermitteltst Wasserstoff ausgetrieben, das Metall in diesem Gase erhitzt, sodann Kohlendioxydgas eingeleitet, um den Wasserstoff auszutreiben, und endlich die Röhre mit dem Apparate verbunden, in welchem das Carbonylchlorid entwickelt wurde.

Einwirkung von Carbonylchlorid auf Molybdän.

Das Metall befand sich in einem Porzellanschiffchen. Die Reaktion begann bei einem zwischen $150\text{--}200^\circ \text{C.}$ variierenden Wärmegrade. Es bildete sich ein dunkelrot gefärbter Dampf, welcher sich in den kühleren Teilen der Röhre zu Tropfen kondensierte. Die Einwirkung des Gases wurde fortgesetzt, bis kein Molybdän mehr in dem Schiffchen vorhanden war. Nach völliger Abkühlung der Verbrennungsröhre war die Flüssigkeit im vorderen Teile derselben von ganz dicker, gallertartiger Konsistenz. Sobald dieselbe der Luft ausgesetzt wurde, nahm sie eine feste Konsistenz an und bedeckte sich an der Oberfläche mit einer leichten, weißen, wolligen Substanz. Diese feste Masse wurde im Kohlensäurestrom, Kohlen-

oxydgas- und Stickstoffstrom sublimiert. ohne augenscheinlich zerse zu werden. jedoch ergab sich, daß das Schüfchen, nach Sublimierung im Kohlenoxydgasstrom, einen harten schwar Rückstand enthielt. dessen Analyse die Gegenwart von 32.97 metallischen Molybdän ergab. Die Menge dieses Materials war gering, daß wir bei der Darstellung eines genügenden Betrag (0.0663 g; für diese Bestimmung allein viel Zeit verloren und daher gezwungen sahen, die Feststellung des Chlor- und Kohlenst gehaltenes vorläufig aufzugeben.

Die oben erwähnte gallertartige Verbindung schmilzt unter 100° C. Unter gewissen Bedingungen, die wir jedoch nicht genügend feststellen konnten, ist das Produkt von vornherein v fester Konsistenz, sowie brüchig und kann von den Seiten d Röhre, auf die es sich niedergeschlagen hat, mit Leichtigkeit abgeschabt werden. Es ist allem Anscheine nach beständiger, die gallertartige Masse. Beide Modifikationen zersetzen sich l Berührung mit Wasser sehr energisch, wobei Carbonylchlor und Salzsäure gleichzeitig in Freiheit gesetzt wurden. Dies Verhalten machte die Bestimmung des Chlorgehaltes äußerst schwierig.

Wir analysierten beide Modifikationen und geben einige wenige Resultate, welche wir bei Verwendung des festen unkrystallinische rotbraun gefärbten Produktes erhielten.

Molybdänbestimmung.

1. 0.1636 g Substanz gaben 0.0873 g MoO_3 = 35.59% Mo.
2. 0.1182 " " " 0.0626 g " = 35.29% "
3. 0.3867 " " " 0.2073 g " = 35.74% "

Die gallertartige Modifikation enthielt etwas weniger Molybdän, jedoch s nähernd in Mengen, wie soeben angegeben.

Der Durchschnitt dieser Prozente an Molybdän beträgt 35.54%.

Chlorbestimmung.

1. 0.0927 g Substanz gaben 0.2015 g AgCl = 53.75% Cl,
2. 0.0321 g " " 0.0694 g " = 53.46% "
3. 0.1864 g " " 0.3940 g " = 52.27% "

Der Durchschnitt dieser Resultate beträgt 53.16% Chlor. Es muß h erwähnt werden, daß bei der dritten Analyse ein geringer Verlust an Ch eintrat, als das Material mit Wasser in Berührung gebracht wurde.

Beim Zusammenfassen der Resultate ergibt sich nun ei Differenz von 11.30%, welche vielleicht als Sauerstoff zu b trachten ist. Nach dieser Annahme ergibt sich das Atomverhältnis 1Mo : 2 O und 4Cl. Dies entspricht nicht der Zusammensetzung irgend eines bekannten Molybdänoxchlorids. Ferner müssen

bemerken, daß wir bei Verwendung eines im Stickstoffstrom sublimierten und wiedersublimierten Produktes, von dem sich mit gutem Grunde annehmen liefs, daß es kein Carbonylchlorid mehr enthielte — welches allem Anschein nach reine Produkt wir zur Analyse verwandten, indem wir es in einem Strome von Sauerstoff verbrannten und wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffes verfahren —, mehrere Male 5% Kohlenoxydgas erhielten. Wäre das zur Prüfung verwandte Produkt ein wahres und reines Molybdäncarbonylderivat $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}_4$ gewesen, so hätten wir etwa 11% Kohlenoxydgas erhalten. Qualitative Versuche derselben Art, d. h. Verbrennen des Produktes in einem Strome reinen Sauerstoffes und Einleiten der gebildeten Gase in Kalkwasser, ergaben ebenfalls die Gegenwart von Kohlendioxyd. Das Produkt ist kein reines Carbonylderivat, jedoch sind wir fest überzeugt, daß ein solches in der Mischung vorhanden ist, und daß aller Wahrscheinlichkeit nach MoOCl_4 die verunreinigende oder beigemischte Substanz ist, denn wir beobachteten häufig, daß das rotbraune Pulver allmählich eine grünliche Farbe annahm, wenn Luftteilchen damit in Berührung kamen. Angenommen, die Substanz, welche wir analysierten, sei eine Mischung eines Moleküls Molybdänorychlorid (MoOCl_4) und eines Moleküls Molybdäncarbonyl $\text{Mo}(\text{CO})\text{Cl}_4$ gewesen, so ergeben sich theoretische Zahlen, welche nahezu den von uns durch die Analyse erhaltenen Resultaten entsprechen.

Es ist unsere Absicht, sobald Zeit und Gelegenheit günstig sind, den angedeuteten Plan unserer Untersuchung weiter zu verfolgen und zu versuchen, das Carbonylderivat entweder zu isolieren und seine wirkliche Existenz nachzuweisen, oder einen Grund für die eigentümlichen Resultate, welche wir in der vorliegenden Arbeit anführten, zu finden. Indem wir daher alle weiteren Spekulationen in Bezug auf die wahre Beschaffenheit unseres Molybdänproduktes beiseite setzen, wollen wir übergehen zur

Einwirkung von Carbonylchlorid auf Wolfram.

Das Gas wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie vorher angegeben, und das Metall genau so dem Gasstrome ausgesetzt, wie bei der Verwendung von Molybdän. Beim Erhitzen des Schiffchens nebst Inhalt auf gelinde Rotglühhitze und gleichzeitigen Einleiten eines lebhaften Stromes des Gases in die Röhre sublimierten orangefarbige, nadelförmige Krystalle über das Schiffchen hinaus. Nach Verlauf einer Stunde war alles metallische Wolfram ver-

schwunden, mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes in Schiffchen. Nach Abkühlenlassen der Verbrennungsröhre nebst Inhalt wurde das orangefarbige Sublimat aus der Röhre entfernt und im Stickstoffstrome sublimiert. Eine Untersuchung des in dem Schiffchen enthaltenen schwarzen Rückstandes ergab, daß derselbe aus reinem Kohlenstoff bestand.

Derselbe hatte genau das Ansehen von Ruß. Analysen des gereinigten orangefarbenen Derivats ergaben, daß es Wolfram oxychlorid war.

Wolframbestimmung.

1. 0.1076 g Substanz gaben 0.0729 g WO_3 = 53.76% W
2. 0.0300 g " " 0.0438 g " = 54.30% "

Chlorbestimmung.

1. 0.1120 g Substanz gaben 0.1935 g AgCl = 42.72% Cl
2. 0.2114 g " " 0.3577 g " = 41.25% "

Bei der Chlorbestimmung erhitzen wir das Material im Luftstrome und leiteten die entweichenden Gase durch eine Lösung salpetersauren Silbers. Der Theorie gemäß enthält die Verbindung WOCl_4 53.80% W und 41.52% Cl.

Obige Resultate lassen kaum noch Zweifel über die Einwirkung von Carbonylchlorid auf erwärmtes metallisches Wolfram und zeigen außerdem an, daß ein Oxychlorid sehr wohl in dem Molybdänpräparat vorhanden sein konnte, welches wir in den vorhergehenden Zeilen beschrieben haben, gegenwärtig sein konnte.

Hierauf untersuchten wir das Verhalten der beiden Metalle beim Erhitzen in einer Dampfatmosfera von Chlorschwefel (S_2Cl_2). Zu diesem Zwecke wurde eine kleine, flüssigen Chlorschwefel enthaltende Flasche mit einer etwa 20 Zoll langen Verbrennungsröhre aus böhmischem Glase verbunden, welche in einen Vorlegekolben mündete. Kohlensäure wurde zunächst durch den ganzen Apparat geleitet und als alle Luft ausgetrieben war, die den Chlorschwefel enthaltende Flasche gelinde erwärmt, während das Einleiten von Kohlensäure fortgesetzt wurde. Auf diese Weise kamen die Dämpfe mit den in Schiffchen ausgesetzten Metallen in Berührung. Der Überschuss von Chlorschwefel wurde im Vorlegekolben kondensiert und gesammelt.

Einwirkung von Chlorschwefel in Dampfform auf Molybdän.

Bei niedrigem Wärmegrade bildete sich ein gelblich weißes krystallinisches Sublimat, und Schwefel schied sich ab. Das krystallinische Produkt enthielt keinen Schwefel. Sobald die Bildung des

selben aufhörte, wurde es entfernt und die Wärme gesteigert, bis das Schiffchen sowohl wie sein Inhalt rotglühend waren, worauf weitere Einwirkung stattfand. Ein rötlichbraun gefärbtes und völlig amorphes Sublimat trat auf. Ein langsamer Strom von Kohlensäure, welcher anhaltend durch den Apparat strich, entführte einen Überschuss an Chlorschwefel. Gleichzeitig mit dem amorphen braunen Material bildete sich ein weißes, wolliges und sehr flüchtiges Produkt, welches ersteres von letzterem durch gelindes Erhitzen im Kohlensäurestrom befreit wurde. Das amorphe Produkt wurde mehrere Male im Kohlensäurestrom erwärmt, und zwar wurde dieses Verfahren so häufig wiederholt, als notwendig erschien, um jede Spur von Chlorschwefel, die damit vermengt sein möchte, zu entfernen. Es wurde dann analysiert. Sublimieren im Kohlenoxydstrome wurde versucht, jedoch erfolgte dabei teilweise Zersetzung unter augenscheinlicher Bildung einer schwarzen Masse, welche im allgemeinen Ansehen und Verhalten dem Molybdänit sehr ähnlich war. Das rotbraune Material erwies sich als beständig in der Luft und als unlöslich im Wasser und in Alkali. Konzentrierte Salpetersäure löste es nach einigem Stehen vollständig auf.

Der S-Gehalt wurde bestimmt durch Erhitzen einer abgewogenen Quantität im O-Strome und Durchleiten der gebildeten SO_2 durch Br-haltige HCl . Der S wurde endlich in der Form von BaSO_4 gewogen.

Molybdänbestimmung.

1. 0.1009 g Substanz gaben 0.0680 g MoO_3 = 44.93% Mo
2. 0.0811 g „ „ 0.0556 g „ = 45.69% „
3. 0.1094 g „ „ 0.0759 g „ = 44.78% „

Der Durchschnitt dieser Prozente ist 45.13%.

Chlorbestimmung.

1. 0.1076 g Substanz gaben 0.1333 g AgCl = 30.63% Cl
2. 0.1185 g „ „ 0.1422 g „ = 29.70% „

Der Durchschnitt dieser Resultate ist 30.16% Cl.

Schwefelbestimmung.

1. 0.1090 g Substanz gaben 0.1945 g BaSO_4 = 24.53% S
2. 0.1855 g „ „ 0.3289 g „ = 24.37% „

Der Durchschnitt dieser Resultate ist 24.45% S.

Die Formel, die sich aus diesen Zahlen ableiten läßt, ist $\text{Mo}_5\text{S}_8\text{Cl}_9$.

Die Theorie verlangt 45.47% Mo, 24.25% S und 30.27% Cl, mit welchen Zahlen unsere analytischen Resultate sehr wohl übereinstimmen. Wir müssen eben diese Verbindung als ein ungesättigtes Molybdänderivat betrachten, welches sich durch die Annahme erklären läßt, daß Schwefel für äquivalente Beträge von Chlor in 5 Mol. von Molybdänpentachlorid substituiert worden ist.

Einwirkung von Chlorschwefel in Dampfform auf metallisches Wolfram.

Ein dunkelrotes krystallinisches Sublimat bildet sich, wenn Chlorschwefeldämpfe über gelinde erhitztes Wolfram geleitet werden. Diese Verbindung verflüchtigt sich leicht und ist in Chlorschwefel löslich, von welchem es nur schwierig zu trennen ist. Das erste Sublimat wurde wiederholt sublimiert, bis nur ein krystallinisches Produkt zurückblieb. Dies erwies sich an der Luft sehr unbeständig, verlor seine Farbe und wurde ganz energisch von Wasser zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Wolframsäure.

Der S-Gehalt wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie bei dem vorhergehenden Mo-Derivat, während das W und Cl auf gewöhnliche Weise festgestellt wurden mit der Vorsicht in Bezug auf letztere Bestimmung, daß der beim Einführen des Präparates in Wasser eintretende Verlust auf ein Minimum reduziert wurde.

Wolframbestimmung.

1. 0.1157 g Substanz gaben 0.0618 g $\text{WO}_3 = 42.38\%$ W
2. 0.0973 g " " 0.0510 g " = 41.59% "
3. 0.1507 g " " 0.0814 g " = 42.19% "
4. 0.1572 g " " 0.0838 g " = 42.19% "

Der Durchschnitt dieser Prozente ist 42.12% W.

Schwefelbestimmung.

1. 0.1699 g Substanz gaben 0.3136 g $\text{BaSO}_4 = 25.38\%$ S
2. 0.1737 g " " 0.3236 g " = 26.03% "

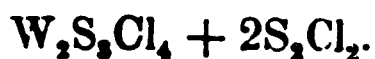
Der Durchschnitt dieser Prozente ist 25.70%.

Chlorbestimmung.

1. 0.0631 g Substanz gaben 0.0734 g $\text{AgCl} = 31.93\%$ Cl
2. 0.0988 g " " 0.1274 g " = 31.88% "
3. 0.1478 g " " 0.1867 g " = 31.24% "

Der Durchschnitt dieser Bestimmungen beträgt 31.68% Cl.

Indem wir die Durchschnittszahlen obiger Resultate anwenden, ergibt sich als empirische Formel dieses neuen Derivates $\text{W}_2\text{S}_7\text{Cl}_4$, welche wir auf folgende Weise ausdrücken würden:



Die Theorie verlangt in diesem Falle: 42.039% W, 25.57% und 32.42% Cl. Ähnlich, wie das Molybdänderivat, mag es als ein ungesättigtes Sulfochlorid betrachtet werden, abgeleitet von 2 Molekülen des Pentachlorids durch Substitution von Schwefel für Chlor und außerdem verbunden mit Chlorschwefel.

Das Studium des Verhaltens von Molybdän und Wolfram in Gemischen anderer Gase wird in Zukunft in diesem Laboratorium fortgesetzt werden.

Universität von Pennsylvanien, Philadelphia, 10. Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1893.

Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären.

Von

R. D. PHOOKAN.

Mit 1 Figur im Text.

II. Abhandlung.

Meine letzten Untersuchungen auf diesem Gebiete¹ führten zu dem Ergebnisse, daß bei der Vergasung von Körpern in Gasatmosphären eine nahe, wenn auch keine einfach zahlenmäßige Beziehung besteht zwischen der Verdampfungsgeschwindigkeit der vergasten Körper und dem spezifischen Gewicht der umgebenden Gasatmosphäre. Dieser Zusammenhang fehlt aber merkwürdigerweise vollständig bei Anwendung von Dampfatmosphären.

Wie schon in der ersten Arbeit erwähnt wurde, vergast ein Körper in Atmosphären von Dämpfen verschiedenen spezifischen Gewichts in einer und derselben Zeit.

Dieses Ergebnis ist so auffallend, daß man an der Richtigkeit des Befundes zweifeln könnte, wenn sich nicht die möglichen Einwände bezüglich der Fehlerquellen beseitigen ließen.

Die Aufgabe der folgenden Experimente war zunächst, dieselben zu berücksichtigen und sie durch geeignete Abänderung des Apparates zu beseitigen und die Richtigkeit des früher erhaltenen Resultates zu prüfen.

Eine denkbare Fehlerquelle, welche die Anomalie verursachen könnte, konnte vielleicht liegen in der möglicherweise rasch-verlaufenden Diffusion zwischen dem Dampf in der Birne und der Luft in der oberen Kammer. Es lag daher der Wunsch nahe, bei den folgenden Versuchen die Anwendung von Luft ganz auszuschließen und die verdrängten Dämpfe selbst in einem innerhalb des Dampf-mantels angebrachten und durch Wasserdampf auf gleicher Temperatur erhaltenen Meßrohr aufzufangen.

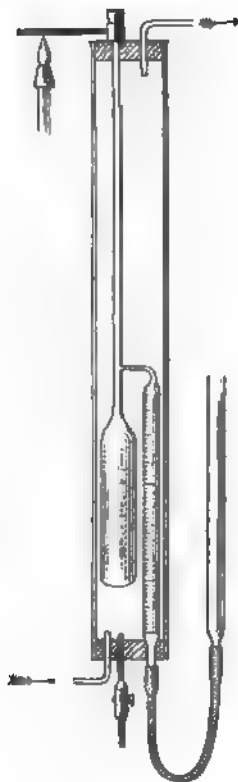
Dazu wurde ein Apparat konstruiert, welcher den von EDMUND THIELE² benutzten in einfacherer Form darstellt, und welcher aus der nebenstehenden Abbildung ersichtlich sein wird.

¹ Diese Zeitschr. [1892] 2. — ² Diese Zeitschr. 1, 277.

Die Länge der Birne	21 cm
Inhalt	154 ccm
Länge des Halses	63 cm
Weite	0.6 „

Entfernung des kapillaren Verbindungsrohres von der Birne 8.6 cm.

Bei den ersten Versuchen mit diesem modifizierten Apparate ergaben sich bald durch das Auftreten abweichender Werte einige andere Mängel. Die Beseitigung derselben nahm über hundert Versuche in Anspruch; eine eingehende Beschreibung derselben würde zu weitläufig sein. Da aber bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen die Entdeckung und Beseitigung der Fehlerquellen oft instruktiver ist, als das Endresultat selbst, möge es gestattet sein, dieselben hier ganz kurz zu besprechen.



Ein Teil des Apparates, welcher das obere Ende der Dampfdichtebestimmungsrohre bildet, muß selbstverständlich aus dem Dampfmantel herausragen. Um die Kondensation der verdrängten Dämpfe in demselben zu vermeiden, wurde dieser Teil möglichst kurz gemacht und mittelst eines breiten dichtpassenden Kupferinges und daran angelöteten dicken Kupferstabes ungefähr auf 100° C. erhitzt.

Zur vollständigen Entfernung der Luft aus dem Apparate wurde die Birne mit der betreffenden Flüssigkeit, deren Dämpfe als Atmosphäre dienen sollten, bis zur Hälfte gefüllt und dann die Flüssigkeit abdestilliert.

Unterdessen wurde auch die im Meßrohr befindliche Luft durch Hebung des Kompensationsrohres, in welchem sich Quecksilber befand, ausgetrieben.

Eine kleine Menge Luft tritt beim Einwerfen der zu vergasenden Substanz durch das Öffnen des Stopfens in den Apparat ein; doch ist dieselbe wohl kaum im stande, während der kurzen Dauer des Versuches durch das halbmeterlange enge Rohr bis in die Birne zu diffundieren und Störungen zu verursachen.

Die Versuche wurden sonst in gleicher Weise, wie früher, angestellt.

Die zu verdampfende, in kleinem cylindrischen Eimerchen von Woodscher Legierung eingewogene Substanz war, wie vorher, der *n*-Propyl-Alkohol; die Erhitzung geschah stets in Wasserdampf.

Beim Verdampfen gaben indes die ersten Versuche keine übereinstimmenden Zahlen für die Verdampfungszeit und lieferten außerdem ein größeres Dampfvolumen, als theoretisch berechnet war.

Die Ursache dieser Unregelmäßigkeit ist darin zu suchen, daß das kalte Eimerchen beim Hineinfallen Dämpfe von der umgebenden Atmosphäre an seiner Oberfläche kondensiert. Dieses Kondensat verdampft nachher mit der eigentlichen Substanz und liefert unregelmäßige Werte. Dieser Fehler wurde beseitigt, indem man das Eimerchen samt der gewogenen Substanz mit einem gut schließenden Korkstöpsel verschloß und in einem Thermostaten erwärmte. Die Temperatur des letzteren darf den Schmelzpunkt des Woodschen Metalles nicht überschreiten und muß doch über dem Siedepunkt der als Atmosphäre dienenden Flüssigkeit liegen. Beim Versuche selbst wurde das Eimerchen ohne Stöpsel hineingeworfen.

Um zu konstatieren, ob durch das Erhitzen des Eimerchens Substanz verloren geht, wurden Kontrollversuche mit 6 Eimerchen angestellt, und zwar in der Weise, daß dieselben nach etwa 10 Minuten langem Erhitzen geöffnet und wieder geschlossen und nach dem Abkühlen gewogen wurden. Die Wägungen zeigten keinen Gewichtsverlust.

Ein anderer Grund für die Unregelmäßigkeit der Verdampfungs-geschwindigkeit lag in der Schicht des Woodschen Metalles, welche zur Vermeidung des ungleichmäßigen Schmelzens der Eimerchen sich am Boden der Birne befand.

Durch die oxydierende Wirkung der Luft, welche zur Entfernung der verbrauchten Dämpfe nach jedem Versuche durch den Apparat durchgesaugt wurde, überzog sich die Oberfläche des Metalles mit einer rauhen und zähen Schicht, auf der die Eimerchen bald rascher und bald langsamer schmolzen. Deshalb wurde das Woodsche Metall durch Quecksilber ersetzt. Da dasselbe auf die Dauer sich auch als unbrauchbar erwies, so wurde es bei den folgenden Versuchen jedesmal erneuert.

Als Sperrflüssigkeit diente ebenfalls Quecksilber; andere, leichtere Flüssigkeiten, wie hochsiedendes Petroleum oder bei 100° gesättigte Chlorcalcium-Lösung, ließen sich nicht verwenden; die eine wegen ihres Lösungsvermögens für manche Dämpfe, die andere wegen der unvermeidlichen Entwicklung geringer Mengen von Wasserdampf,

welcher durch das kapillare Verbindungsrohr in den Apparat hineindiffundierte und sich an dem vorbeifallenden und verhältnismäßig kalten Eimerchen kondensierte.

Bezüglich der Regulierung des Druckes im Apparate sei noch bemerkt, daß kleine, durch das Heben und Senken des Kompensationsrohres veranlaßte Druckveränderungen keinen Einfluß auf die Verdampfungszeit ausübten. Es wurde stets dasselbe Resultat erhalten, gleichgültig, ob unter dem Enddruck von 8 bis 9 cm Quecksilber, welcher ungefähr der Zunahme des Dampfolumens im Apparate entspricht, oder ob unter wenig vermindertem oder mittlerem Druck gearbeitet wurde.

Nach der Beseitigung der oben erwähnten Fehlerquellen glaube ich, daß nunmehr die Daten der folgenden Versuche die Richtigkeit des früher erhaltenen Ergebnisses bestätigen:

Daß die Dämpfe bezüglich der Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern, welche in denselben vergast werden, sich anders verhalten, als die Gase.

In den folgenden Versuchen wurde der Luftdruck nicht berücksichtigt und zur Kontrolle für die Dampfdichte nur das Volumen gemessen.

Das theoretisch berechnete Dampfolumen von 0.0268 g n-Propylalkohol bei 100° und 760 mm ist 13.67 ccm.

Es bedeutet:

s = die angewendete Substanz,

v = das Volumen des verdrängten Dampfes in Kubikcentimetern,

t'' = Verdampfungsgeschwindigkeit in Sekunden.

Atmosphäre = Methylalkoholdampf.

1.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.3$
2.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.3$
3.	$s = 0.0267$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 13-14$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Ätherdampf.

1.	$s = 0.0267$	$t'' = 12$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0267$	$t'' = 12$	$v = 13.7$
3.	$s = 0.0264$	$t'' = 12$	$v = 14.2$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 12$	$v = 14.3$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 12$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0265$	$t'' = 12$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Chloroformdampf.

1.	$s = 0.0267$	$t'' = 14$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0266$	$t'' = 14$	$v = 14.5$
3.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.2$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Perchlormethandampf.

1.	$s = 0.0268$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0267$	$t'' = 13$	$v = 15.0$
3.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 15.0$
5.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
6.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Wasserstoff.

1.	$s = 0.0264$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
2.	$s = 0.0266$	$t'' = 14$	$v = 14.7$
3.	$s = 0.0266$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 13$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Luft.

1.	$s = 0.0267$	$t'' = 23$	$v = 14.7$
2.	$s = 0.0264$	$t'' = 23$	$v = 14.5$
3.	$s = 0.0265$	$t'' = 23$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 23$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 23$	$v = 14.5$

Atmosphäre = Kohlensäure.

1.	$s = 0.0266$	$t'' = 26$	$v = 14.7$
2.	$s = 0.0267$	$t'' = 27$	$v = 14.6$
3.	$s = 0.0265$	$t'' = 26$	$v = 14.5$
4.	$s = 0.0265$	$t'' = 26$	$v = 14.5$
5.	$s = 0.0265$	$t'' = 26$	$v = 14.5$

In ihren physikalischen Eigenschaften sind die Dämpfe, wenn sie nicht zu nahe ihrem Kondensationspunkt liegen, den Gasen ähnlich. Weshalb aber dieselben sich in den obigen Versuchen anders verhalten, ist schwer zu erklären. Immerhin ist hier ein gewisser Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen vorhanden, nämlich der, daß die Gase sich sehr weit über ihrer Kondensations-temperatur befinden, die Dämpfe dagegen in der Nähe derselben. Vielleicht müssen die Dämpfe gewisse Molekurgeschwindigkeit erreichen, um sich in den obigen Versuchen den Gasen analog verhalten zu können.

Es ist deshalb von Interesse, die Versuche mit den Dämpfen bei einer Temperatur anzustellen, die sehr hoch über ihrem Siedepunkt liegt. Durch Luftheizung mittelst eines Thermostaten von 1 Meterhöhe ist eine konstante Temperatur von 400—500° kaum herzustellen.

Dämpfe hochsiedender Körper, z. B. die des Schwefels, würden sich viel mehr dazu eignen; aber das würde Apparate von sehr bedeutenden Dimensionen verlangen, wie sie im Laboratorium nicht ohne Schwierigkeit herzustellen sind.

Ich bin zur Zeit durch äußere Umstände verhindert, die Idee weiter zu verfolgen, und schliesse diese Abhandlung, indem ich Herrn Prof. VICTOR MEYER für seinen Rat und seine lebenswürdige Unterstützung nochmals meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1893.

Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums.

Von

GERHARD KRÜSS und CONRAD VOLK.

Erste Mitteilung.

Gegenstand einer Reihe von uns angestellter Versuche war, zu untersuchen, ob das Thorium nicht nur vierwertig, sondern eventuell auch mit geringerer Valenz in Verbindungen eintreten könne. Allerdings hat man im Thoriumdioxyd einen in chemischer Beziehung fest schwerfälligen Körper vor sich. Auch steht das Thorium in der Hauptgruppe, und die Glieder der ersten drei Hauptgruppen zeigen keine hervortretende Neigung, mit einer niederen Wertigkeit als mit der Gruppenvalenz aufzutreten; die Mannigfaltigkeit der Valenz zeigt sich zunächst lediglich in den Nebengruppen. Von der vierten Gruppe an beginnen jedoch auch in den Hauptgruppen Oxydationsstufen der Elemente mannigfaltiger zu werden, und erschien die Existenz niedriger Thoriumverbindungen nicht ausgeschlossen. Ohne Zweifel sind schon wiederholt Versuche in dieser Richtung angestellt worden, jedoch ohne Erfolg. Vielleicht nur in einem Falle wurde die Verbindung eines zweiwertigen Thoriums erhalten. CL. WINKLER beobachtete,¹ daß ein Gemenge von Thorium und Magnesium bei höherer Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre Wasserstoff absorbiert und ein entzündliches Reaktionsprodukt liefert, das bis zu 0.5% Wasserstoff enthielt; daraus schließt CL. WINKLER, daß das Reaktionsprodukt einen Thoriumwasserstoff ThH_2 enthalten habe. Die Isolierung eines derartigen Körpers wurde nicht durchgeführt; ferner konnte die Existenz eines Thoriummonoxydes bisher nicht nachgewiesen werden. Wir wandten deshalb unsere Aufmerksamkeit zunächst den Schwefelverbindungen des Thoriums zu, welche nur sehr unvollkommen untersucht sind.

Die ersten Angaben über die Bildung von Schwefelthorium verdanken wir BERZELIUS, welcher in einer kurzen Mitteilung über die

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 885—887.

Chemie des Thoriums berichtet:¹ „Auch beim Erhitzen im Schwefelgas verbrennt das Thorium zu Schwefelthorium; dasselbe ist dunkelgelb, verbrennt an der Luft ohne heftige Feuererscheinung und wird von keiner anderen Säure als von Königswasser aufgelöst.“

Weitere Mitteilungen über die Schwefelverbindungen des Thorium machte CHYDENIUS, welcher aus Oxalat dargestellte Thorerde in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Wasserstoffstrom bei hoher Weißglut erhitzte und so ein schwarzes Produkt, nach seiner Angabe Schwefelthorium, — ThS_2 — erhielt. CHYDENIUS² folgert diese Zusammensetzung lediglich aus zwei Thorerdebestimmungen; Schwefel wurde in diesem Sulfid quantitativ nicht bestimmt. Trotzdem ist das CHYDENIUSSCHE Schwefelthorium mit der Formel ThS_2 in eine Reihe von Lehrbüchern übergegangen; es wird als schwarzes Pulver beschrieben, welches beim Zerdrücken grau und metallglänzend wird. Wendet man zur Darstellung des Schwefelthorium aus Thorerde, Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff schwächere Glühhitze an, so erhält man nach CHYDENIUS ein Thoriumoxysulfid von der Formel $\text{ThS}_2 \cdot 2\text{ThO}_2$; auch zur Bestätigung dieser Zusammensetzung wurden keine Schwefelbestimmungen ausgeführt.

P. CLEVE³ scheint das Schwefelthorium von BERZELIUS und CHYDENIUS erhalten zu haben und schreibt demselben die Formel ThS_2 zu, während er das Oxysulfid $\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$ mit einem Fragezeichen aufführt.

Zunächst versuchten wir, unabhängig von obigen Methoden durch Erhitzen von Thoriumchlorid im Schwefelwasserstoffstrom zu einem Sulfid zu gelangen. Freies Thoriumchlorid erschien hierzu nicht geeignet wegen der Schwierigkeit, größere Mengen desselben darzustellen. Es wurde deshalb Thoriumchloridlösung mit überschüssigem Chlorkalium eingedampft, das ausgeschiedene Produkt bei 100° getrocknet und in Porzellanschiffchen zum Erhitzen im H_2S -Strom in schwer schmelzbaren Rohre verwendet. Durch stundenlange Durchleiten von trockener Kohlensäure wurde die Luft zunächst möglichst verdrängt und dann reiner, trockener Schwefelwasserstoff längere Zeit über das Doppelsalz geleitet. Hierauf erhitzte man zuerst sehr allmählich, um geringe Mengen noch vorhandener Wassers auszutreiben; dann wurde die Temperatur gesteigert, wobei

¹ *Jahresbericht*, 10. Jahrg. 99.

² *Kemisk undersökning of thorjord och thorsalter*. Helsingfors 1861. *Pog 4 Ann.* 119, 43; J. B. [1863] 194.

³ *Bihang Till K., Srenska Vet.-Akad. Handl.* [6] 2, 24.

das Produkt eine dunklere, graugelbe Farbe annahm. Nach dreistündigem Erhitzen ließ man im Schwefelwasserstoffstrome erkalten, brachte das Schiffchen zur Wägung und wiederholte das Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome und Wägen, bis der Inhalt des Schiffchens keine Gewichtszunahme mehr zeigte.

Hierauf versuchte man die Gesamtmasse zu analysieren, um nach Abzug des im Gemisch noch vorhandenen Chlorkaliums den Gehalt und die Zusammensetzung des Schwefelthoriums zu ermitteln.

Eine größere Anzahl derartiger Analysen führte zu keinem endgültigen Resultat, da das Chlorkalium durch den Schwefelwasserstoff in wechselnder Menge bei der hohen Temperatur angegriffen schien.¹ Deshalb behandelte man bei den folgenden Versuchen das Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf Kaliumthoriumchlorid mit Wasser, um alles überschüssige Chlorkalium und eventuell vorhandenes Schwefelkalium zu entfernen. Nach darauffolgendem Auswaschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. und Trocknen bei 100° zeigte das erhaltene Schwefelthorium eine etwas heller gelbe Farbe. Das Produkt zeigte sich bei qualitativer Analyse frei von Kalium und Chlor und lieferte bei quantitativer Untersuchung folgende Resultate. In 100 Teilen wurden gefunden:

	1.	2.	3.	Mittel
Th	84.8	84.5	84.3	84.6
S	9.8	9.6	9.3	9.6

Zur Analyse war die Substanz mit rauchender, selbstdestillierter, schwefelsäurefreier Salpetersäure oxydiert worden, die Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit überschüssigem Ammoniak gefällt und das ausgefallene Thoriumhydroxyd einige Zeit noch mit Ammoniak digeriert worden. Das Hydroxyd wurde in Thorerde übergeführt und im Filtrate die Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat ermittelt.

Nach obigen Bestimmungen verhalten sich im vorliegenden Schwefelthorium:

$$\text{Th} : \text{S} = \frac{84.6}{232} : \frac{9.6}{32} = 0.365 : 0.300 = 1 : 0.82.$$

Wahrscheinlich infolge eines Thorerdegehaltes des vorliegenden Sulfides wurde das Verhältnis von Th : S nicht ganz = 1 : 1, sondern ein etwas geringerer Schwefelgehalt gefunden. Keinenfalls ergab sich direkt eine Zusammensetzung von ThS₂ für das vorliegende gelbe Schwefelthorium, und es bleibt einstweilen noch die Frage offen, ob

¹ Vergl. auch A VOGEL, *Schw.* 21, 71.



sich hierbei ein Sulfür ThS , oder ein Oxysulfid ThOS bildet. suche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.¹

Zugleich möchten wir Mitteilung machen über die Untersu des schon oben erwähnten schwarzen Schwefelthoriums. CHYDENIUS wurde reines Thoriumoxalat zu Oxyd verglüht, dies Schiffchen in einem mit Schwefelkohlenstoff geschwängerten Wasse strome in analoger Weise wie oben das Kaliumthoriumchlorid er auch hier war durch stundenlanges Hindurchleiten von Kohlen durch das Rohr die Luft schon vor dem eigentlichen Beginn Versuches möglichst entfernt worden. Hierauf erhitzte man zun gelinde im CS_2 -Strome, dann einige Stunden stärker bis zur Gew konstanz. Die weiße Thorerde wurde allmählich dunkler schliesslich vollständig schwarz. Es wurde erkannt, daß dur kein schwarzes Schwefelthorium entsteht, sondern, daß bei d Reaktion aus dem Schwefelkohlenstoff sich Kohle ausschied und ein Gemenge von Kohlenstoff und einem Thoriumsulfid in schwarzen CHYDENIUSschen Schwefelthorium vorlag. Dieses ers nicht besonders auffallend, zumal man die Eigenschaft des Schw kohlenstoffes, sich bei Rotglut unter Graphit- und Schwefelabsche zu zersetzen, kennt. In der That war ein geringer Schwefelbes am Ende des Rohres zu sehen, und nicht nur im gebildeten Schw thorium, sondern auch an der inneren Wandung des Rohres deutlich Kohlenstoffabscheidung zu erkennen. Es wurden vier sondert dargestellte Produkte analysiert; dieselben enthielten je den bei der Darstellung eingehaltenen Versuchsbedingungen v selnde Mengen von einigen Prozenten Kohlenstoff und außer in 100 Teilen folgende Mengen Thorium und Schwefel:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Th	84.6	84.5	84.8	84.7	84.8	—	84.7
S	9.6	9.7	10.0	10.0	—	10.4	9.9

Berechnet für die Verbindungen:

	von CHYDENIUS		ThS	ThO_2	ThOS
	$\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$	ThS_2			
Th	84.4	78.4	87.8	87.8	82.9
S	7.8	21.6	12.2	—	11.4
O	7.8	—	—	12.2	5.7

¹ Nachdem Herr C. VOLK vor einiger Zeit durch äußere Umstände aus hiesigen Laboratorium geschieden ist, sollten die bis dahin erhaltenen Res einstweilen durch Obiges zusammengefaßt werden. Inzwischen sind die Ver über das Schwefelthorium von meinem Privatassistenten Herrn EDMUND THIELI gesetzt worden.

Die Bildung von $\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$ scheint nach obigem ausgeschlossen zu sein, da mehr Schwefel im sogenannten schwarzen, kohlenstoffhaltigen Schwefelthorium gebunden ist, als diesem CHYDENIUSSchen Oxysulfid entspricht. Ob nun ein Gemenge von ThS_2 und unangegriffener ThO_2 , oder ein solches, das zum größten Teile aus ThOS und etwas ThO_2 besteht, vorliegt, war durch die vorliegenden Versuche einstweilen noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls wurde auch hier ein Verhältnis von

$$\text{Th} : \text{S} = \frac{84.7}{232} : \frac{9.9}{32} = 0.365 : 0.310 = 1 : 0.85$$

ähnlich demjenigen von $\text{Th} : \text{S} = 1 : 0.82$, das sich bei Analyse des Reaktionsproduktes von Kaliumthoriumchlorid und Schwefelwasserstoff ergab, gefunden.

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß man sich durch ledigliche Ausführung von Thoriumbestimmungen in den Thoriumsulfiden — wie dieses früher geschehen — irre leiten lassen kann, daß die Existenz eines ThS_2 , bzw. $\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$ nicht erwiesen ist. Die vorliegenden Analysen ergaben stets annähernd das Verhältnis $\text{Th} : \text{S} = 1 : 1$, so daß die Bildung eines Sulfüres ThS , oder eines Oxysulfides ThOS wahrscheinlicher ist. Vor allem haben wir nicht mehr zwischen einem gelben und einem schwarzen Schwefelthorium zu unterscheiden; die erhaltenen schwarzen Produkte verdanken ihre dunkle Farbe einem Kohlenstoffgehalte der Präparate.

Chemisches Laboratorim der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1893.

Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs.

Von

E. A. SCHNEIDER.

Mitteilung a. d. anorganischen Abteilung d. Kent Chemical Laboratory, Chicago, Ill

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen wurden bei Gelegenheit einiger Versuche gesammelt, die behufs Darstellung des Hydrosols des Goldes angestellt wurden.

Seit der ausschlaggebenden Arbeit MÜLLERS¹ über den Purpur des Cassius besteht wohl kein Zweifel mehr daran, daß diese Verbindung durch fein verteiltes Gold gefärbte Zinnsäure ist. Die im folgenden weiter präzisierte Ansicht jedoch, daß der Goldpurpur ein Gemenge der Hydrogele der Zinnsäure und des Goldes, und daß folglich deren wasserlösliche Form ein Gemenge der entsprechenden Hydrosole ist, wurde bisher nicht ausgesprochen.

Darstellung der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs.

Die bequemste Methode ist wohl folgende: Man stellt sich nach bekannten Vorschriften² eine Legierung von Gold, Zinn und Silber dar. Dieselbe wird mit konzentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt und zerfällt bald zu einem schwarzen Pulver, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser leicht von Ammoniakflüssigkeit mit prächtig rubinroter Farbe aufgenommen wird. Läßt man diese ammoniakalische Lösung längere Zeit stehen, so setzt sich mit der Zeit ein Sediment ab, welches allmählich an Menge zunimmt; überläßt man sie jedoch der Dialyse bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so erhält man eine Lösung von großer Beständigkeit, welche die wasserlösliche Form des Purpurs des Cassius darstellt. Sie ist ebenso wie die ammoniakalische Lösung prächtig rubinrot gefärbt.

Eigenschaften dieser Lösung.

Aus der Darstellungsart ist die kolloidale Natur dieser Lösung schon ersichtlich und wird dieselbe durch ihr sonstiges Verhalten noch gekräftigt.

¹ *Journ. pr. Chem.* 30, 252. — ² *Journ. pr. Chem.* 30, 256.

Die Lösung wird koaguliert durch verdünnte Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, am deutlichsten durch verdünnte Schwefelsäure, ferner durch Chlorkalium, Quecksilberchlorid, Eisenvitriol und viele andere Salze.

Alkohol bewirkt keine Koagulation; dieselbe wird aber hervorgerufen durch Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung.

Auf Zusatz von Ammoniumsulfid tritt Koagulation — jedoch erst beim Erwärmen — ein. Ein Teil der Zinnsäure geht als Sulfid in Lösung. Das Koagulum zeigt noch die Farbe des Purpurs und verliert dieselbe erst nach sehr langer Digestion mit gelbem Schwefelammonium.

Beim Erhitzen unter Druck wird die Lösung koaguliert.

Schwefelwasserstoff bewirkt Umschlag ins Violette, doch bildet sich auch beim Erwärmen kein Niederschlag.

Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und sogar beim Erwärmen damit bleibt die Lösung klar.

Im Liter dieser Lösung wurden gefunden 0.5800 g Au und 5.4048 g SnO_2 . Eine Lösung dieser Konzentration läßt sich beträchtlich einengen, ohne zu koagulieren. 50 ccm derselben wurden auf dem Wasserbade bis auf 3 ccm eingedampft. Bei dieser Konzentration resultierte ein Gelatine, welches sich leicht wieder in Wasser löste.

10 ccm des Hydrosols von der oben angegebenen Konzentration wurden auf 100 ccm mit Wasser verdünnt. Die Lösung, welche mithin im Liter 0.0058 g Au enthielt, war noch deutlich rot gefärbt. Das Absorptionsspektrum einer 1 cm dicken Schicht dieser Lösung wurde beobachtet: Keine anormale Dispersion. Rot, gelb und der weniger brechbare Teil des grünen Lichtes gehen durch. Grün wird absorbiert.

Konstitution des wasserlöslichen Purpurs.

Beim Erwärmen der Lösung mit Cyankalium tritt Entfärbung unter Ausscheidung von Zinnsäure ein.

Schüttelt man die Lösung anhaltend mit Quecksilber, so schlägt die Farbe allmählich in braunrot um. Das Quecksilber nimmt Gold auf.

Versetzt man die Lösung mit einem großen Überschuss konzentrierter Salzsäure, so findet ein Umschlag der Farbe von Purpurrot ins Violette statt. Überläßt man die salzsaure Lösung der Dialyse, so hinterbleibt im Dialysator fein verteiltes Gold.

Wenn man die gegenwärtig bestehenden Ansichten über die Natur des Goldpurpurs akzeptiert, so ist der Rückschluss auf die

sich hierbei ein Sulfür ThS , oder ein Oxysulfid ThOS bildet. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.¹

Zugleich möchten wir Mitteilung machen über die Untersuchung des schon oben erwähnten schwarzen Schwefelthoriums. Nach CHYDENIUS wurde reines Thoriumoxalat zu Oxyd verglüht, dieses im Schiffchen in einem mit Schwefelkohlenstoff geschwängerten Wasserstoffstrome in analoger Weise wie oben das Kaliumthoriumchlorid erhitzt, auch hier war durch stundenlanges Hindurchleiten von Kohlensäure durch das Rohr die Luft schon vor dem eigentlichen Beginne des Versuches möglichst entfernt worden. Hierauf erhitze man zunächst gelinde im CS_2 -Strome, dann einige Stunden stärker bis zur Gewichtskonstanz. Die weiße Thorerde wurde allmählich dunkler und schliesslich vollständig schwarz. Es wurde erkannt, daß durchaus kein schwarzes Schwefelthorium entsteht, sondern, daß bei dieser Reaktion aus dem Schwefelkohlenstoff sich Kohle ausschied und daß ein Gemenge von Kohlenstoff und einem Thoriumsulfid in dem schwarzen CHYDENIUSschen Schwefelthorium vorlag. Dieses erschien nicht besonders auffallend, zumal man die Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffes, sich bei Rotglut unter Graphit- und Schwefelabscheidung zu zersetzen, kennt. In der That war ein geringer Schwefelbeschlag am Ende des Rohres zu sehen, und nicht nur im gebildeten Schwefelthorium, sondern auch an der inneren Wandung des Rohres war deutlich Kohlenstoffabscheidung zu erkennen. Es wurden vier gesondert dargestellte Produkte analysiert; dieselben enthielten je nach den bei der Darstellung eingehaltenen Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von einigen Prozenten Kohlenstoff und außerdem in 100 Teilen folgende Mengen Thorium und Schwefel:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Th	84.6	84.5	84.8	84.7	84.8	—	84.7
S	9.6	9.7	10.0	10.0	—	10.4	9.9

Berechnet für die Verbindungen:

	von CHYDENIUS		ThS	ThO_2	ThOS
	$\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$	ThS_2			
Th	84.4	78.4	87.8	87.8	82.9
S	7.8	21.6	12.2	—	11.4
O	7.8	—	—	12.2	5.7

¹ Nachdem Herr C. VOLK vor einiger Zeit durch äußere Umstände aus dem hiesigen Laboratorium geschieden ist, sollten die bis dahin erhaltenen Resultate einstweilen durch Obiges zusammengefaßt werden. Inzwischen sind die Versuche über das Schwefelthorium von meinem Privatassistenten Herrn EDMUND THIELE fortgesetzt worden.

Die Bildung von $\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$ scheint nach obigem ausgeschlossen zu sein, da mehr Schwefel im sogenannten schwarzen, kohlenstoffhaltigen Schwefelthorium gebunden ist, als diesem CHYDENIUSschen Oxysulfid entspricht. Ob nun ein Gemenge von ThS_2 und unangegriffener ThO_2 , oder ein solches, das zum größten Teile aus ThOS und etwas ThO besteht, vorliegt, war durch die vorliegenden Versuche einstweilen noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls wurde auch hier ein Verhältnis von

$$\text{Th} : \text{S} = \frac{84.7}{232} : \frac{9.9}{32} = 0.365 : 0.310 = 1 : 0.85$$

ähnlich demjenigen von $\text{Th} : \text{S} = 1 : 0.82$, das sich bei Analyse des Reaktionsproduktes von Kaliumthoriumchlorid und Schwefelwasserstoff ergab, gefunden.

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß man sich durch ledigliche Ausführung von Thoriumbestimmungen in den Thoriumsulfiden — wie dieses früher geschehen — irre leiten lassen kann, daß die Existenz eines ThS_2 , bzw. $\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$ nicht erwiesen ist. Die vorliegenden Analysen ergaben stets annähernd das Verhältnis $\text{Th} : \text{S} = 1 : 1$, so daß die Bildung eines Sulfüres ThS , oder eines Oxysulfides ThOS wahrscheinlicher ist. Vor allem haben wir nicht mehr zwischen einem gelben und einem schwarzen Schwefelthorium zu unterscheiden; die erhaltenen schwarzen Produkte verdanken ihre dunkle Farbe einem Kohlenstoffgehalte der Präparate.

Chemisches Laboratorim der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1893.

Konstitution der löslichen Form desselben zwingend, namentlich wenn man noch die oben angegebenen Reaktionen berücksichtigt. Der lösliche Goldpurpur ist ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure.

Die Richtigkeit dieser Annahme kann auch direkt folgendermaßen bewiesen werden.

Setzt man zu dem Hydrosol der Zinnsäure einige Tropfen Goldchlorid und ein reduzierendes Mittel, z. B. Oxalsäure, oder namentlich Zinnchlorür, so erhält man augenblicklich eine Purpurlösung.

Für sich allein ist das Hydrosol des Goldes wahrscheinlich nicht länger als einige Minuten beständig. Bis jetzt sind alle Versuche, es entweder direkt, oder aus der Purpurlösung darzustellen, gescheitert. Namentlich hoffte man, durch Behandlung der Purpurlösung mit konzentrierter Salzsäure, oder konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgende Dialyse die Zinnsäure vom Golde zu trennen. Dieses gelingt auch in der That, aber man findet das Gold stets in koaguliertem Zustande im Dialysator vor, nachdem die Säure nebst der entsprechenden Zinnverbindung diffundiert ist. Die Gegenwart des Zinnhydrosols ist mithin für die Existenz des Goldhydrosols unbedingt nötig. Ähnliches habe ich beim Fällen einer sehr verdünnten heißen Eisenchloridlösung (die Verdünnung war so bemessen, daß die Lösung schon bei gelindem Erhitzen dissoziierte) mit salpetersaurem Silber beobachtet. Das Silberchlorid konnte auch durch längeres Erwärmen und Rühren nicht zum Koagulieren gebracht werden; durch weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und von salpetersaurem Silber konnte ebensowenig ein kompakter Niederschlag erzeugt werden. Die Gegenwart des kolloidalen Eisenoxydhydrates verhindert also offenbar die Koagulation der Chlorsilberteilchen.

Darstellung und Eigenschaften des Zinnsäurehydrosols.

Im Laufe dieser Untersuchung bot sich mir, wie schon oben erwähnt wurde, die Gelegenheit dar, das Hydrosol der Zinnsäure darzustellen. GRAHAM¹ widmet diesem Gegenstande bloß einige Worte. Er empfiehlt zur Darstellung der „flüssigen Zinnsäure“ die Dialyse einer mit Alkali versetzten Zinnchloridlösung, oder einer mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung von zinnsaurem Natron, ohne auf eine Beschreibung der Eigenschaften derselben einzugehen. Es schien mir deshalb angezeigt, diese Lücke auszufüllen.

¹ *Lieb. Ann.* 135, 77.

Es erübrigt noch, einige Worte bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Hydrogels zu sagen. Die Farbe desselben ist braungelb; es hat die Konsistenz einer mehr oder weniger steifen Gallerte, je nach dem Wassergehalt, und hat in dieser Beziehung die größte Ähnlichkeit mit dem Kieselsäurehydrat.

Verhalten des Hydrogels gegenüber Ammoniak.

Das Verhalten des Hydrogels gegenüber Ammoniak muß als eigentümlich bezeichnet werden. Während erwartet werden konnte, daß auf Zusatz von Ammoniak basisch phosphorsaures Eisenoxyd nebst einigem phosphorsauren Ammonium gebildet würden, löste sich das Gel darin zu einer vollkommen klaren, braunroten Flüssigkeit. Diese letztere, der Dialyse überlassen, gab beträchtliche Mengen von Phosphorsäure an das Außenwasser ab. Es wurde Sorge getragen, dasselbe stark ammoniakalisch zu erhalten. Nach 13 Tagen war der Inhalt des Dialysators pektös geworden. Die Analyse desselben ergab Zahlen, die auf ein basisch phosphorsaures Eisenoxyd mit 17.63% Phosphorsäure stimmten.

Die Dialyse wurde fortgesetzt unter stetem Zusatz von Ammoniak zum Außenwasser. Nach weiteren 15 Tagen sank der Phosphorsäuregehalt des im Dialysator zurückgebliebenen phosphorsauren Eisenoxyses auf 11.07%, nach weiteren 19 Tagen auf 9.17%. Die Dialyse wurde nicht weiter fortgesetzt.

Bezüglich der Natur der ammoniakalischen Lösung des Gels ist es schwierig, ein Urteil abzugeben. Möglicherweise liegt hier eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Eisenoxyd und Ammoniumphosphat vor, die allmählich dissoziiert.

Verhalten des Hydrogels gegenüber Kaliumhydroxyd.

Das Gel eines Ferriphosphates, welches 44.26% Phosphorsäure enthielt, wurde mit Kalilauge in der Kälte behandelt. Im gründlich ausgewaschenen Niederschlage von Eisenoxyd wurden 1.25% Phosphorsäure gefunden. Beim Behandeln des Gels in der Wärme mit Kalilauge wurden keine günstigeren Resultate erhalten: annähernd dieselbe Menge Phosphorsäure blieb beim Eisenoxyd zurück. Es erscheint mir nicht unmöglich, auf dieses Verhalten des Ferriphosphat-hydrogels gegenüber Kalilauge eine technische Methode der Abscheidung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd zu gründen, wo man es mit natürlich vorkommenden, oder künstlich erzeugten Ferriphosphatverbindungen zu thun hat.

Nach dieser Methode würde man das basische Ferriphosphat mit einer zu dessen Auflösung nicht vollkommen genügenden Menge Salzsäure behandeln. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrichlorid, der Dialyse überlassen liefert das Hydrogel des Phosphates, welches weiter mit Kalilauge zu behandeln ist. Das phosphorsaure Kali wird durch Filtration vom körnig abgeschiedenen Eisenoxyd getrennt und durch Eindampfen in trockene Form gebracht. Das bei der Dialyse in Außenwasser übergehende phosphorsäurehaltige Eisenchlorid kann bei späteren Operationen benutzt werden.

Verhalten des phosphorsauren Eisenoxydes gegenüber einigen Lösungsmitteln.

a) Gegenüber Ammoniumhumat.

Dasselbe wurde in bekannter Weise aus einem humusreichen Prairieboden dargestellt. Die zu dem folgenden Versuche benutzte Lösung enthielt im Liter 2.72 g freies Ammoniak.

Die weitere Analyse derselben ergab folgende Resultate:

Der Eindampfungsrückstand von einem Liter hinterließ nach dem Glühen 0.8736 g Asche.

Analyse der Asche:

Fe_2O_3	69.80%
P_2O_5	18.71%
SiO_2	10.98%
	<u>99.49%</u>

75 g käufliches normales phosphorsaures Eisenoxyd wurden mit ungefähr 2 l dieser Lösung 5 Monate lang digeriert.

Der Eindampfungsrückstand eines Liters dieser Flüssigkeit war 16.022 g. Derselbe hinterließ nach dem Glühen 9.144 g Asche.

Analyse der Asche:

Fe_2O_3	52.21%
P_2O_5	45.42%
SiO_2	2.00%
	<u>99.63%</u>

b) Gegenüber Ferrisulfat.

Die Löslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes in Ferrisulfat ist eine bekannte Thatsache. Dagegen habe ich den Umstand nicht vermerkt gefunden, daß konzentrierte Lösungen dieser Art des phosphorsauren Eisenoxyd sowohl beim Erwärmen als auch beim Verdünnen mit Wasser fast quantitativ ausfallen lassen.

Die oben mitgeteilten Thatsachen scheinen mir auch vom Standpunkte der Agrikulturchemie einiges Interesse zu verdienen.

Das „Zurückgehen“ des Superphosphates, welches so ängstlich bei der Fabrikation der Ware vermieden wird, beginnt ja unmittelbar nach dem Einbringen desselben in eine Ackerkrume, welche reich an Thonerde und Eisenoxyd ist. Was können wir thun, um das zurückgegangene Phosphat der Pflanze wieder leicht zugänglich zu machen? Das Verhalten des phosphorsauren Eisenoxydes gegenüber Ammoniak und Ammoniumhumat giebt darauf eine Antwort, die praktisch geprüft zu werden verdiente, wo die Verhältnisse günstig liegen. Ein Anfang ist in dieser Beziehung in den interessanten Versuchen von FITBOGEN¹ zu erblicken. Dieser Forscher hat vergleichende Düngungsversuche mit den Phosphaten des Kalkes und des Eisenoxydes mit Beimischung von Humussäure und von humussaurem Kalke zu dem letzteren angestellt. Bei Anwendung des phosphorsauren Eisenoxydes fielen die Resultate keineswegs so ungünstig aus, als erwartet werden konnte, namentlich bei gleichzeitiger Benutzung humussaurer Verbindungen. Bei Anwendung von Ammoniumhumat hätte man wohl noch befriedigendere Resultate erhalten.

Anschließend an diese Versuche ist das entsprechende Verhalten der phosphorsauren Thonerde vorläufig untersucht worden. Es löst sich mit Leichtigkeit in Aluminiumchlorid und in Aluminiumsulfat. Die Lösung in Aluminiumsulfat verhält sich beim Erwärmen und Verdünnen mit Wasser ähnlich der Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes in Ferrisulfat. Die Löslichkeit des Thonerdephosphates in Ammoniumhumat wird gegenwärtig noch studiert.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1893.

¹ *Biedl. Centralbl.* [1885] 313–318.

Zur Frage nach der Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung.

Von

L. MARCHLEWSKI.

Mit einer Figur im Text.

Die Existenz der salpetrigen Säure (HNO_2) in wässrigen Lösungen wurde bisher nicht mit Schärfe nachgewiesen. In den bekannten Handbüchern, wie beispielsweise in dem Werke GRAHAM OTTOS, bleibt die Frage unentschieden; trotzdem glaube ich, behaupten zu dürfen, daß diejenigen Chemiker, die in der Stickoxydchemie Erfahrung gesammelt haben, die Existenz der genannten Säure nicht bezweifeln. Direkte Beweise hierfür giebt es jedoch, wie gesagt nicht. Die Existenz von Nitriten beispielsweise ist für manche Chemiker kein genügender Beweis, denn es ist bekannt, daß einige Säuren nachgewiesenermaßen als solche nicht existieren und trotzdem wohlcharakterisierte Salze liefern. Aus demselben Grunde kann die Titrierbarkeit salpetrigsaurer Flüssigkeiten mit alkalischen Lauge nicht ohne weiteres als Beweis für das Bestehen der salpetrigen Säure dienen.

Vor ungefähr einem Jahre hatte ich die oben erwähnte Frage an der Hand neuer, durch die elektrolytische Dissoziationstheorie gewonnener Gesichtspunkte zu entscheiden gesucht. Eine Andeutung über die diesbezüglichen Versuche hatte ich bereits in einem in der *Chem. News*¹ gedruckten Aufsätze gemacht, glaubte jedoch, mit der Veröffentlichung derselben zu warten aus einem Grunde, der unten erwähnt werden soll. Da aber in letzter Zeit auch von anderer Seite² auf die Salpetrigsäurefrage eingegangen wurde, glaube ich das Ergebnis meiner Experimente in aller Kürze mitteilen zu sollen.

Meinen Versuchen lag folgende Überlegung zu Grunde:

Löst man reines Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3) in Wasser und erhält dabei eine die Elektrizität leitende Flüssigkeit, so muß man unbedingt annehmen, daß eine Ionisierung stattgefunden hat. Letzter

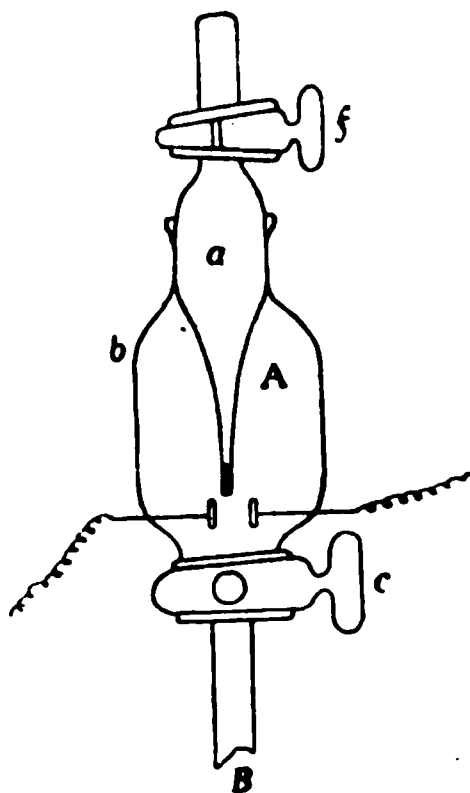
¹ Vergl. 66, 1723. — ² ARMSTRONG, *Proc. Chem. Soc.* [1893] 125, 151.

konnte nur in der Spaltung der aus N_2O_3 und H_2O entstandenen salpetrigen Säure in H- und NO_2 -Ionen bestehen, denn eine Spaltung des Stickstofftrioxyds in NO und NO_2 könnte unmöglich den gleichen Effekt verursachen.

Der Beweis konnte selbstverständlich nur dann als exakt angesehen werden, wenn der Nachweis gelang, daß die, wie oben angedeutet, dargestellte Lösung des Salpetrigsäureanhydrids wirklich nur salpetrige Säure enthält, oder mit anderen Worten, daß das Verhältnis des Gesamtstickstoffes einer solchen Lösung zum salpetrig-sauren Stickstoff gleich — 1 ist. Die Versuche mußten daher mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden. Vor allem mußte das flüssige N_2O_3 , sowie die wässrige Lösung desselben möglichst vor oxydierenden Einflüssen geschützt werden.

Ich verfuhr, wie folgt: Das Stickstofftrioxyd wurde nach der bekannten Methode aus arseniger Säure und Salpetersäure (spez. Gew. 1.35) dargestellt. Die in einer Kältemischung kondensierte Flüssigkeit wurde sofort in Wasser gelöst. Ich bediente mich hierzu des nachstehend abgebildeten Apparates. Derselbe ähnelt der WINKLER-schen Hahnpipette, deren oberer Teil einen Einschliff zwischen der Pipette *a* und Hülse *b*, nach Art der Kugelhahnpipette von LUNGE und REY,¹ besitzt. Die Hülse *b* läuft in einen gewöhnlichen Glashahn aus.

Die Pipette *a*, deren Inhalt ungefähr 1 ccm ausmachte, wurde auf bekannte Art mit N_2O_3 gefüllt, eine Operation, die möglichst schnell vorgenommen wurde. Die Füllung wurde in einigen Fällen vollständig, so daß über dem Flüssigkeitsniveau keine Luft vorhanden war. Sodann wurde die Pipette sofort in die mit Wasser vollständig ausgefüllte äußere Hülse gesteckt. Die Hähne *f* und *c* waren geschlossen. Nach dem Öffnen des Hahnes *f* wurde der Inhalt der Pipette *a* mittelst eines Wasserstoffstromes in das Gefäß *A* allmählich hineingedrückt. Das Wasser war auf 1°C. gehalten, und da das Einströmen des N_2O_3 nur langsam erfolgte, stieg die Temperatur nur ganz unbedeutend. Ein Teil der Flüssigkeit trat aus der Hülse hinaus. Nachdem der Hahn *f* geschlossen war, wurde sofort,



¹ *Zeitschr. angew. Chem.* [1891], 165.

ohne daß der Apparat aus der Kühlvorrichtung herausgenommen war, ein Strom von 4 DANIEL-Elementen hindurchgeschickt. In die Leitung war auf bekannte Art ein Spiegelgalvanometer eingeschaltet. Dasselbe zeigte sofort einen schwachen Anschlag. Nachdem letzterer konstatiert worden war, unterbrach ich den Strom, öffnete den Hahn *f*, welcher immer noch mit einem Wasserstoffapparate kommunizierte. Nun wurde ein Teil der Flüssigkeit tropfenweise in stark abgekühlte konzentrierte, chemisch reine Schwefelsäure durch den Hahn *c* abgelassen. Diese Lösungen wurden zur Analyse aufbewahrt.

Der Versuch wurde fünfmal wiederholt, und zwar immer unter Anwendung verschiedener N_2O_5 -Mengen, die von verschiedenen Darstellungen herrührten. In jedem Falle wurde die Leitungsfähigkeit der wässerigen Lösung konstatiert.

Nun wurde zur Analyse der 5 abgezogenen Proben der salpetrigen Säure geschritten. Der Gesamtstickstoff wurde im LUNGESchen Gasvolumeter, der Salpetrigsäurestickstoff mittelst $\frac{1}{2}$ n-Chamäleon ermittelt. Erhalten wurden folgende Verhältnisse des Gesamt- zum Salpetrigsäurestickstoff:

1. 1.1421
2. 1.0921
3. 1.2031
4. 1.0010
5. 1.0082.

Das Resultat ist, wie ersichtlich, nicht mit gewünschter Schärfe ausgefallen. Die drei ersten Flüssigkeiten enthielten neben salpetriger Säure auch noch Salpetersäure, während die zwei letzten nur salpetrige Säure aufwiesen. In den drei ersten Fällen konnte daher die Leitungsfähigkeit der wässerigen Lösungen auch auf einen Gehalt an Salpetersäure zurückgeführt werden, und da die Anzahl der ungünstigen Resultate größer war als diejenige der günstigen, so glaubte ich die Versuche noch einmal wiederholen zu sollen; indess kam ich niemals mehr dazu und habe auch nicht Aussichten, dieselben wieder aufnehmen zu können. Trotzdem glaube ich, daß die obigen Versuche nicht ohne Wert sind, denn das unerwartete Resultat der drei ersten Versuche kann leicht dadurch erklärt werden, daß das angewandte Salpetrigsäureanhydrid nicht ganz rein war, und zweitens, daß bei dem Lösungsprozeß trotz der größten Umsicht eine Oxydation doch nicht ausgeschlossen war. Die Möglichkeit der letzteren Erklärung wird jeder einsehen, der selbst Anteil an der Lösung von Fragen dieses Gebietes gehabt hat. Andererseits beweisen die Ver-

uche 4 und 5 unzweideutig, daß auch Flüssigkeiten, die nur salpetrige Säure enthalten, leitend sind, und dieser Umstand spricht notwendig für die Existenzfähigkeit der HNO_2 in wässriger Lösung.

Existiert nun HNO_2 in wässriger Lösung, so liegt auch kein Grund vor, die Existenzfähigkeit der HNO_2 in verdünnter Salpetersäure zu bezweifeln. Hr. ARMSTRONG fand bis jetzt keine genügenden Gründe für letztere Annahme.

Manchester.

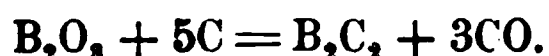
Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1893.

Über Borkarbid.

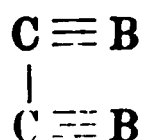
Von

OTTO MÜHLHAEUSER.

Borkarbid entsteht beim Erhitzen von Borsäure mit Kohlen. Die Umsetzung scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Danach ist man versucht, dem Borkarbid die Formel:



zuzuschreiben.

Zur Bereitung des Borkarbids bedient man sich am besten Borsäure, welche, wie folgt, bereitet wurde: 2000 Teile Borax wurden in 8000 Teilen Wasser aufgelöst, mit 400 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erkalten gelassen. Dann wurden schwach perlgänzenden Borsäurekrystalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, geschmolzen, schliesslich schwach geglüht. Graphitpulver liefert den Kohlenstoff. Man mischt Borsäurepulver mit überschüssigem Kohlenpulver, z. B. 100 Teile B_2O_3 , 160 Teilen C und legt die Mischung gleichmässig um einen Elektroden verbindenden Kohlekern. Als Wärme erzeugende Quelle dient ein Strom von 350 Ampères und 50 Volt Spannung. Die Wirkung beginnt bald, Dämpfe und Gase entweichen, die Reaktionsmasse erweicht, und Ausflüsse finden statt. Hört die Gasentwicklung auf, so schaltet man den Strom aus und lässt erkalten. Das Karbid findet sich dann durch die ganze Masse hindurch zerstreut zum Teil in Form metallisch glänzender, schwarzer, kugelförmiger, traubiger oder nierenförmiger Gebilde, oder in Formen, welche äusserlich vom beigemengten Kohlenstoff kaum unterscheidbar sind. Man sammelte die Kugeln und behandelte sie, behufs Reinigung, wie nachsteht:

Die graphitähnlichen Massen wurden in einem Platintiegel 5½ Stunden lang geglüht und nach dem Erkalten gepulvert. Um zu kochen kochte man das schwarze Pulver mit Salzsäure aus, filtrierte, wusch reichlich mit Wasser, kochte den Filtrerrückstand mit Salzsäure

h wiederum aus, trocknete, behandelte im Platintiegel mit Flußsäure und Schwefelsäure, dampfte nahezu zur Trockene, extrahierte ständig mit Wasser, filtrierte und trocknete. Das so erhaltene Pulver wurde analysiert.

Bestimmung des C: 0.270 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.066 g $\text{CO}_2 = 51.20\%$ C.

	Gefunden:	Auf BC berechnet:
Kohlenstoff	51.20%	52.1%

Das Pulver besteht also wesentlich aus BC, bzw. B_2C_3 .

Der Borkohlenstoff hat viele der äußeren Eigenschaften des Graphits, schwärzt die Finger metallisch glänzend, fühlt sich fettig an u. s. w. Unter dem Mikroskope erscheint der Stoff schwarzbläulich; setzt man den Objektträger den Strahlen der Sonne aus, so erscheinen die Borkohlenstoffpartikelchen durchsichtig und reflektieren das Licht unter Hervorbringung merkwürdiger optischer Effekte in allen möglichen Farben.

Auf höhere Temperatur erhitzt, backt das Pulver zusammen und bildet eine schwammige Masse, welche schmiedbar und walzbar ist; bei sehr hoher Temperatur schmilzt der Borkohlenstoff zu einer metallähnlichen Masse. Der Borkohlenstoff verbrennt nur schwer in Sauerstoff, aber leichter als die entsprechende Siliciumverbindung. Sehr leicht verbrennt der Körper und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit Bleichromat gemischt. Er ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wird aber von kaustischen und karbonatischen Alkalien beim Schmelzen zersetzt. Welchen Verlauf die Reaktion nimmt, habe ich noch nicht studiert. Wahrscheinlich entsteht borsaures Alkali und Kohle.

Das Studium¹ der Karbide der Elemente wird fortgesetzt.

Chemical Laboratory of the University of Chicago, im Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1893.

¹ Es schwebt mir dabei der Gedanke vor, daß alle Oxyde der Elemente — seien dieselben gasförmig, wie SO_2 , oder flüssig, wie H_2O , oder fest, wie MgO — durch einen Überschuss von Kohlenstoff in Element-Karbide übergehen. Letztere beabsichtige ich auf die Oxyde der Elemente reagieren zu lassen, um einerseits zu den Elementen, andererseits zu den einfachsten Verbindungen derselben untereinander zu gelangen. So wird SiC mit SiO_2 Silicium erzeugen, mit anderen Elementoxyden aber Silicide, z. B. mit CaO wahrscheinlich das Calcium-Silicid. Die Hinzuziehung des elektrischen Ofens wird dabei nötig sein, und steht zu erwarten, daß die Erforschung solcher in intensiver Hitze ausgeführter Umsetzungen einerseits Aufklärung in manche metallurgische Prozesse (Hochofenprozesse), andererseits Licht in im Innern der Erde sich abspielende Reaktionen bringen wird (Silicatbildung).

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Die Dissoziation des Wassers, von G. BREDIG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 829—831.)

Auf Grund einiger Versuche über die Leitfähigkeit des Anilinacetates hat ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 5, 16) das Verhältnis $\frac{K_2}{K_4} = 28500$ gefunden, worin K_4 die Dissoziationskonstante des Wassers und K_2 die des Anilins bedeutet. — Verfasser bestimmt nun die letztere und gelangt so für K_4 zu 39×10^{-14} , woraus für die Anzahl der dissoziierten g -Äquivalente in 1 l Wasser $A = 0.6 \times 16^{-6}$ folgt, was in guter Übereinstimmung hinsichtlich der Größenordnung dieser Zahl mit den auf andere Weisen von OSTWALD und WIES ermittelten Werten steht. Hofmann.

Über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach, von A. SCOTT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 832—835.)

Der wahrscheinliche Wert für die Anzahl der Volumina Wasserstoff, die sich mit einem Volum Sauerstoff verbinden, ist 2.00245, woraus sich in Verbindung mit Lord RAYLEIGH'S Resultat für das Verhältnis der Dichten: 15.882 für das Atomgewicht des Sauerstoffs 15.862 ergibt. (Vergl. auch *Proc. Roy. Soc.* 58, 130—134.) Hofmann.

Elektrolyse von Wasserdampf, von J. J. THOMSON. (*Proc. Roy. Soc.* 58, 90—110.)

Die Elektrolyse von Alkalisalzen, von S. ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 805—828.)

Danach verlangen die Resultate von LE BLANC (*Zeitschr. physik. Chem.* 8, 314) keineswegs eine primäre Zersetzung des Wassers, geschweige, daß man eine weitergehende elektrolytische Dissoziation des Wassers bei Anwesenheit, wie bei Abwesenheit von Elektrolyten anzunehmen braucht. Im Gegenteil wird durch Zusatz von Elektrolyten die Leitfähigkeit des Wassers höchst bedeutend erniedrigt, so daß man dieselbe im Vergleich mit der Leitfähigkeit der Elektrolyte vollkommen vernachlässigen kann. Hofmann.

Über den Einfluß der Alkalien und der Säuren auf die Bestimmung des osmotischen Druckes mittelst der roten Blutkörperchen, von M. H. HAMBURGER. (*Rec. trav. chim.* 11, 61—76.)

Über die angebliche Diffusion gewisser Gase durch eine Kautschukmembrane, von A. REYCHLER. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 404—409.)

RAOUL PICTET brachte in die Barometerleere eines durch eine Kautschukmembrane verschlossenen Rohres, ein Gemisch von Kohlensäure und schwefliger Säure, so daß der Druck im Rohre dem Außendrucke gleich war. Nach kurzer Zeit stieg das Quecksilber im Rohre wieder, welche Erscheinung PICTET durch

eine „anormale Diffusionsfähigkeit“ des Gemisches der beiden Säuren durch Kautschuk erklärte: Verfasser weist nun nach, daß Kautschuk, ähnlich wie Kampfer, sehr begierig schweflige Säure absorbiert, daß somit lediglich auf diese Eigenschaft das beschriebene Phänomen zurückzuführen sei. *Rosenheim.*

Über die Notiz des Herrn HANS CORNELIUS bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle, von L. BOLTZMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 751—752.)

Das Verhalten der thermischen und kalorischen Größen bei der kritischen Temperatur, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 721—736.)

Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen, von O. SCHÖNROCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 753—786.) *Hofmann.*

Eine neue Tabelle von Normal-Wellenlängen, von HENRY A. ROWLAND. (*Phil. Mag.* [5] 36, 49—75.)

Über die Atomrefraktion für Strahlen von unendlicher Wellenlänge, von R. NASINI. (*Gazz. chim.* [1893] 4, 347.)

Über die Atomrefraktion des Bors, von A. GHIRA. (*Gazz. chim.* [1893] 5, 452.)

Verfasser hält Bor wegen der Beständigkeit seiner Verbindungen für besonders geeignet zur Bestimmung der Refraktion. Er untersuchte Borchlorid, Borbromid, Triäthyl-, Triisobutyl-, Triisoamyl- und Triallyl-Borsäureäther. Die Untersuchungen ergaben das Resultat, daß die Atomrefraktion des Bors nur sehr wenig variiert mit dem Wechseln der Verbindungen, in welche dasselbe eintritt. Für die Formel n^2 beträgt die mittlere Atomrefraktion, auf Borsäureanhydrid bezogen, 3,8 (Linie H α); für die Formel $n=4.44$. Die Borsäureäther verhalten sich dabei, wie die Summe von Borsäureanhydrid und Alkohol minus Wasser. *Sertorius.*

Über Volumänderungen in wässerigen Lösungen, von M. ROGOW. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 657—660.)

Aus den Volumänderungen, welche Wasser als Lösungsmittel erleidet, wenn man in demselben bei großer Verdünnung je ein Gramm-Äquivalent verschiedener Salze löst, ergibt sich, daß diese Volumänderungen eine additive Eigenschaft darstellen, wie dies auch OSTWALD auf anderem Wege gefunden hat.

Hofmann.

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, von M. BODENSTEIN und VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1146—1159.)

Da Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine endothermische Verbindung mit negativer Bildungswärme ist, seine Zersetzung aber bei höheren Wärmegraden (350—448°) mit steigender Temperatur zunimmt, also seine Bildungswärme dabei positiv ist, muß es eine Temperatur geben, bei der die Bildungswärme = 0 ist, und bei der die Zersetzung ein Minimum erreicht. Dieser Punkt liegt nach den Versuchen der Verfasser unzweifelhaft zwischen 310° und 50°, wahrscheinlich bei etwa 324°. *Moravt.*

Die absolute Wärmeleitungsfähigkeit von Kupfer und Eisen, von WALLACE STEWART [Auszug]. (*Proc. Roy. Soc.* 53, 151—153.)

Dieselbe ist für Eisen $k_t = 0.172$ (1—0.0011 t) und für Kupfer $k_t = 1.10$ —0.00053 t) in Centimeter-, Gramm-, Sekunden-Einheiten. *Moravt.*

Anorganische Chemie.

Das periodische Gesetz, von G. C. SCHMIDT. (*Monatsh. f. Chem.* 14, 8–23.)

Der Verfasser betrachtet die Regelmäßigkeiten der physikalischen Konstanten von dem Gesichtspunkte aus, der sich in den Satz zusammenfassen läßt: Die Molekulargrößen der Elemente sind periodische Funktionen der Atomgewichte.

Hofmann.

Über die Existenz von Doppelsalzen in Lösung, von C. E. LIKEBARGER. (*Amer. Chem. Journ.* 15, 337–347.)

FISCHER und SCHMIDMER hatten gefunden (*Lieb. Ann.* 272, 156), daß gewisse Doppelsalze, die in wässeriger Lösung dissoziieren, in alkoholischer Lösung beständig sind. Verfasser untersucht nun die Abhängigkeit der Bildung von Doppelsalzen vom Lösungsmittel und von der Temperatur, indem er in verschiedenen organischen Flüssigkeiten ein Salz löst, diese Lösung längere Zeit auf eine zweite an und für sich in dem Lösungsmittel unlösliche Verbindung einwirken läßt und dann feststellt, ob bzw. in welchen Verhältnissen sich eine Doppelverbindung gebildet hat. Er erhält so durch Einwirkung einer Lösung von HgCl_2 in Aceton auf NaCl , eine Lösung, die offenbar das Salz $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ enthält. Ebenso erhält er in Essigäther die Verbindungen $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NaCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot \text{LiCl}$. Eine Benzollösung von HgCl_2 wirkt dagegen nicht auf NaCl ein.

Rosenheim.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Ozonbildung, von A. BEILL. (*Monatsh. f. Chem.* 14, 71–80.)

Über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffhyperoxymengen und über Verbrennung durch Sauerstoff überhaupt, von MORITZ TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1471–1475.)

Nach TRAUBE erfolgt die Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur (die sog. langsame Verbrennung, freiwillige Oxydation, Autoxydation) nicht unter direkter Spaltung der festgeschlossenen Moleküle des Sauerstoffes, sondern der weit leichter spaltbaren Moleküle des Wassers, und erfolgt in zwei Phasen:



Eine direkte Spaltung des Sauerstoffmoleküls findet, wenn überhaupt, nur in äußerst seltenen Fällen statt.

Morahut.

Über die Konstitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons, von MORITZ TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1476–1481.)

Neue Versuche bekräftigen den Verfasser in seiner Ansicht, daß Körper vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds nicht als hochoxydierte Körper, als Hyperoxyde, sondern als Holoxyde, als Sauerstoffmolekülverbindungen angesehen werden dürfen: Wasser ist die Verbindung von 1 Atom Sauerstoff, Wasserstoffholoxyd von 1 Molekül Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff.

Morahut.

Berichtigung, von MORITZ TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1481.)

Nach neuen Versuchen läßt sich die vom Verfasser seiner Zeit (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 1764) behauptete Existenz einer Verbindung SO_4 nicht aufrechterhalten.

Morahut.

Das Hydroxylamin, von M. C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. trav. chim.* 1, 18–50.)

Anschließend an seine vorläufige Mitteilung (*Rec. trav. chim.* 10, 100) teilt der Verfasser die Darstellungsweise des freien Hydroxylamins und die wichtigsten

Eigenschaften desselben mit. Die Darstellung geschieht durch Zersetzung von $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck. Der Körper bildet Blättchen oder harte Nadeln, schmilzt bei 33.05° und siedet bei 58° unter 22 mm Druck. Das spezifische Gewicht liegt um 1.235. Das Molekulargewicht beträgt 33. Die Zersetzung in N_2 , NH_3 und H_2O findet unter bedeutender Wärmeentwicklung statt, woraus sich die Explosivität der Verbindung erklärt. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht $\text{NaO}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{NH}_3\cdot\text{O}$. Hofmann.

Der Siedepunkt des Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und der Schmelzpunkt festen Stickoxyduls, von W. RAMSAY und J. SHIELDS. (*Journ. chem. soc.* 63, 833—837.)

Die Versuche ergaben als Mittel für den Siedepunkt des Stickoxyduls 89.8° , für den Schmelzpunkt 102.3° . Moraht.

Einwirkung von Sauerstoff auf Natriumammonium und Kaliumammonium, von A. JOANNIS (*Compt. rend.* 116, 1370—1373.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche über Natrium- und Kaliumammonium (Vergl. diese Zeitschr. 3, 334. Ref.) läßt Verfasser Sauerstoff auf die Lösungen dieser Körper in verflüssigtem Ammoniak bei -50° einwirken: Sie absorbieren begierig das Gas, nehmen statt der ursprünglichen braunroten eine allmählich immer heller werdende blaue Farbe an und setzen flockige, thonerdeartige Niederschläge ab. Aus Natriumammonium wurde so zunächst ein hellrosa Pulver erhalten, das sich in Wasser unzersetzt, aber unter starker Wärmeentwicklung löste. Verfasser schreibt ihm die Zusammensetzung 2NaO , NH_3 und die Konstitution



also des Hydrates des Dinatriumammoniumoxydes zu. Durch weitere

Einwirkung von Sauerstoff auf die Suspension dieser Verbindung in Ammoniak wurde ein anderes rosafarbenes, nicht stickstoffhaltiges, Produkt NaO_2 erhalten. Dasselbe zersetzt sich bei Behandlung mit Wasser und geht unter Sauerstoffabgabe in das Dioxyd über.

Entsprechende Versuche mit Kaliumammonium führten zunächst zu der Verbindung KO_2 , einem beständigen, ausgesprochen rotgefärbten Körper. Derselbe nimmt weiter Sauerstoff auf und giebt ein gelb gefärbtes Kaliumtetroxyd KO_4 , welches sich mit Wasser unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Bei Zusatz eines Tropfen Wassers zu der trockenen Substanz tritt unter Explosion die Bildung von freiem Kalium und von Dioxyd ein. — In Bezug auf obige Formeln der Alkalioxyde ist zu bemerken, daß, wie aus den Analysen jener Abhandlung ersichtlich, JOANNIS zum Teil noch alte Schreibweise gewählt hat, so daß beispielsweise KO_2 durch K_2O_2 , KO_4 durch K_2O_4 zu ersetzen sind. Rosenheim.

Berichtigung, von W. MUTHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1425—1426.)

In der Notiz des Verfassers „Über die Reindarstellung von Rubidiumsätzen“ (*diese Zeitschr.* 4, 471 Ref.) soll für den durch Fällen einer salzsauren Cäsium-Rubidiumchloridlösung mit Antimontrichlorid entstehenden Niederschlag anstatt der Formeln RbSbCl_4 und CsSbCl_4 gesetzt werden: $3\text{RbCl}\cdot 2\text{SbCl}_3$ und $3\text{CsCl}\cdot 2\text{SbCl}_3$. Moraht.

Die Trägheit von Ätzkalk, von V. H. VELEY. (*Journ. chem. soc.* 63, 821—833.)

Die Untersuchung führt zu folgenden Schlüssen: 1. Kohlendioxyd verbindet sich unter 350° nicht merklich mit trockenem Kalk, desgleichen nicht bei

gewöhnlicher Temperatur mit unvollständig hydratisiertem Kalk; in letzter steigert ein Zusatz von 10% Wasser die Absorptionsfähigkeit beträchtlich. 2. Auch Schwefeldioxyd verbindet sich nicht merklich mit trockenem Kalk. 350°, bei welchem Punkt beginnende Zersetzung des gebildeten Sulfits aufweist, besteht große Ähnlichkeit im Verhalten beider Gase hinsichtlich der bei gleichen Temperaturen absorbierten Mengen. — 3. Gewöhnlicher Kalk absorbiert salpetrige Säure nicht. *Morawski*

Berichtigungen zu einer Abhandlung von HENRY MOISSAN, von V. MOISSAN
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1412—1414.)

Verfasser weist auf einige Irrtümer in MOISSANS Arbeit „Über die Darstellung eines Abartes des aufquellenden Graphits“ (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 315 R) hin und hebt das interessante Resultat jenes Forschers hervor, daß man will aus Eisen sowohl Graphit, wie Graphitit abzuscheiden vermag. *Morawski*

Über die Ursache der schwarzen Farbe der Steinkohlen und Anthracite
von W. LUZI. (*Berg- u. Hütt. Ztg.* [1893] 52, 95—96.)

Verfasser hebt hervor, daß die färbende Substanz der Steinkohle nicht aus reinem Kohlenstoff zu sein braucht, sondern daß es eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen gebe (z. B. das Graphitoxyd BERTHELOTS $C_{24}O$), die den Hauptbestandteil der Kohlen bilden könnten. Direkt gegen das Vorhandensein freien Kohlenstoffes in der Steinkohle spricht die leichte Oxydation derselben durch 49%ige Salpetersäure. (Vergl. FRISWELL, *Chem. News* 1893, 10, 257.) *Rosenheim*

Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn, von C. H. H. VAN DER BEEK
(*Journ. chem. soc.* 68, 845—852.)

Die Resultate der Untersuchung sind: 1. Metallisches Zinn löst sich in Salpetersäure sowohl zu Stanno-, wie zu Stannisalzen, je nach der Temperatur und der Konzentration der Säure. — 2. Die gebildete Stannosalzmenge hängt nur wenig von der Menge des vorhandenen Zinns ab. — 3. Bei sehr verdünnter Säure bewirkt Temperaturerhöhung ein geringes Sinken der Stannosalzmenge; bei konzentrierteren Säuren tritt die Wirkung deutlicher hervor, so daß eine Änderung von 10° die Stannosalzmenge auf die Hälfte reduziert. — 4. Steigt die Konzentration der Säure vermindert unter sonst gleichen Verhältnissen die Stannosalzmenge. — 5. Der weiße, oder gelblich weiße Körper, der sich aus verdünnten, mäßig konzentrierten Lösungen abscheidet, ist ein wasserhaltiges Stanninit mit ziemlich unbestimmter Zusammensetzung. *Morawski*

Über Bleitetraäthylchlorid, von H. FRIEDRICH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1434—1436.)

Aus der auch von CLASSEN und ZAHORSKY (*diese Zeitschr.* 4, 100) erhaltene Doppelverbindung von Chlorammonium und Bleitetraäthylchlorid [nach CLASSEN und ZAHORSKY $2PbCl_4 \cdot 5NH_4Cl$, nach FRIEDRICH, sowie nach WELLS (*diese Zeitschr.* 337) $PbCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, entsprechend dem isomorphen Pinksalz] erhielt Verfasser durch Behandlung mit gekühlter konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung des Bleitetraäthylchlorids selbst als klare, gelbe, stark lichtbrechende, spezifisch schwere, aber leichtbewegliche Flüssigkeit, an der Luft rauchend, zu Cl_2 und $PbCl_2$ zersetzlich, unter konzentrierter H_2SO_4 in der Kälte beständig, beim Erwärmen explosionsartig zersetzlich. Spez. Gew. bei 0° 3,45. Es erstarrt bei -15° zu einer krystallinischen gelblichen Masse, liefert in der Kälte mit wenig Wasser ein leicht zersetzliches Hydrat, mit viel Wasser $Pb(OH)_2$.

HCl, mit wenig gekühlter Salzsäure einen krystallinen gelben Körper, vielleicht H_2PbCl_6 . Die Unempfindlichkeit gegen Schwefelsäure teilt es mit Zinntetrachlorid.

Moraht.

Gemischte Doppelhalogenverbindungen von Blei und Kalium, (Nachtrag)

von Ch. H. HERTY. (*Amer. chem. Journ.* 15, 357—359.)

Angeregt durch die von WELLS aufgefundenen Kaliumbleidoppelhalogene (*diese Zeitschr.* 3, 195) stellt Verfasser in Fortsetzung seiner früheren Arbeit (*Amer. chem. Journ.* 15, 81, *diese Zeitschr.* 4, 393 Ref.), durch Zusatz von Bleibromid zu Bromkalium $\text{K}_2\text{PbBr}_4 + \text{H}_2\text{O}$, und durch Zusatz von Bleibromid und etwas Bleijodid zu Bromkalium Gemische von $\text{K}_2\text{PbBr}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{PbJ}_4 + \text{H}_2\text{O}$ her.

Rosenheim.

Über die Verbindungen von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd, von

A. STAVENHAGEN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 283—284.)

In den Fugen des Mauerwerks eines Kiesofens der „Hermania“ in Schönebeck a. d. Elbe wurden große durchsichtige Krystalle gefunden, die sich an der Luft außerordentlich schnell zersetzten. Analysen des Verfassers ergaben für dieselben die Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3 = \text{As}_2(\text{SO}_4)_3$. Beim Erwärmen von As_2O_3 mit rauchender Schwefelsäure erhielt Verfasser feine Nadeln, die schon früher (SCHULZ-SEILAC, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 4, 109) als $\text{As}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3 + \text{SO}_3$ beschrieben sind. Aus konzentrierter Schwefelsäure und As_2O_3 wurde ferner noch eine glasige Masse von der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_3, \text{SO}_3 = (\text{AsO})_2\text{SO}_4$ erhalten.

Rosenheim.

Über Chromdischwefelsäure, Chromtrischwefelsäure und Chromsulfochromsäure, von A. RECOURA. (*Compt. rend.* 116, 1367—1370.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (*diese Zeitschr.* 1, 387) erhält Verfasser die Chromdischwefelsäure, eine vierbasische Säure, von der Zusammensetzung $\text{H}_4(\text{Cr}_25\text{SO}_4)$ durch Verbindung von 1 Mol. grünem Chromsulfat mit 2 Mol. Schwefelsäure und eine sechsbasische Chromtrischwefelsäure $\text{H}_6(\text{Cr}_26\text{SO}_4)$ aus 1 Mol. grünem Chromsulfat und 3 Mol. Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Verbindungen wird die Lösung von 1 Mol. violetter Chromsulfat mit 1 Mol. Schwefelsäure (zur Gewinnung der Chromschwefelsäure $\text{H}_2(\text{Cr}_24\text{SO}_4) + n\text{H}_2\text{O}$) bzw. 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft und die erhaltenen grünen Massen im Trockenofen bei 110—120° erwärmt. In ihnen sind durch die gewöhnlichen Reagentien weder Chrom noch Schwefelsäure nachweisbar. Salze der Säuren werden entsprechend durch Eindampfen von Chromsulfat mit Metallsulfaten erhalten.

Den gewonnenen Verbindungen schreibt Verfasser folgende Konstitution zu:

$(\text{SO}_4)_2\text{Cr}_2$ $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})_2$ $(\text{SO}_4)\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})_4$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})_6$
Chromsulfat, Chromschwefelsäure, Chromdischwefelsäure, Chromtrischwefelsäure.

Ferner wurde durch Einwirkung von 1 Mol. Chromsäure auf 1 Mol. grünes Chromsulfat eine Chromsulfochromsäure von der Konstitution $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}_2 \begin{smallmatrix} \text{SO}_4\text{H} \\ \swarrow \\ \text{CrO}_4\text{H} \end{smallmatrix}$ erhalten, also eine Chromschwefelsäure, in der ein HSO_4 durch HCrO_4 ersetzt ist. Die Neutralisationswärme zeigt, daß erst die Gruppe HSO_4 und dann HCrO_4 durch Basis abgesättigt wird.

Rosenheim.

Über das Natriumsalz der Überchromsäure, von C. HÄUSSERMANN. (*Journ. pr. Chem.* 48, 70—72.)

Die Verbindung wird erhalten durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf in Wasser verteiltes Chromhydroxyd bei +10 bis +20°. Aus der gelbbraunen

Flüssigkeit krystallisiert bei niedriger Temperatur das Salz in braunroten, glänzenden, anscheinend monoklinen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 28\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure tritt die für die Überchromsäure charakteristische Färbung hervor. *Hofmann*
Beitrag zur Kenntnis des Kobalts, von ED. DONATH. (*Monatsh. f. Chem.* 1893, 93—108.)

Die tiefblaue Lösung, welche man beim Behandeln kobaltoxydhaltiger Niederschläge mit konzentrierter Kalilauge erhält, ist eine Lösung von Kobaltoxyd in genannter Lauge. *Hofmann*

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Trennung des Baryts, Strontians und Kalks, von R. FRESCH. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 312—317.)

Auf Grund seiner eingehenden kritischen Untersuchungen über die Trennung der drei Erden (vergl. *Zeitschr. anal. Chem.* 29, 20, 143, 413; 30, 18, 452, 32, 189; *diese Zeitschr.* 4, 397. Ref.) empfiehlt Verfasser folgende Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung. 1. Zur qualitativen Analyse: Karbonate der Erden werden in Salpetersäure gelöst, vollständig eingetrocknet und die Nitratsalze mit Ätheralkohol behandelt. Calcium geht in die alkoholische Lösung und wird durch Schwefelsäure nachgewiesen. Die zurückgebliebenen Nitratsalze werden unter Zusatz von wenig Essigsäure in Wasser gelöst und durch Aufkochen mit neutralem chromsaurem Kali auf Baryum geprüft. Im Filtrat wird durch kohlensaures Ammonium Strontium ausgeschieden. 2. Für die quantitative Analyse kommen folgende Methoden in Betracht: a) Man trennt durch Behandlung der Nitratsalze mit Ätheralkohol Baryum und Strontium vom Calcium und scheidet aus der Lösung der ersteren das Baryum als Chromat ab. b) Man scheidet das Baryum als chromsaures Salz ab, führt Strontium und Calcium in Karbonate über und trennt diese durch Ätheralkohol. *Rosenheim.*

Über die Behandlung von Baryumsulfat in der Analyse, von J. J. PHINNEY. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 468—472.)

Die zahlreichen Analysen ergeben, daß Alkalichloride, die bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure mitgerissen werden, das Baryumsulfat verunreinigen und daß das Reinigungsverfahren mit Salzsäure nichts hilft. Die einzigen geeigneten Reinigungsmethoden sind nach PHINNEY das Schmelzen mit Natriumkarbonat, Auflösen und Neufällen als Sulfat, oder das Abwaschen aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. *Morawitz.*

Über die Bestimmung der Manganoxyde durch Wasserstoffsuperoxy
von A. CARNOT. (*Compt. rend.* 116, 1295—1297.)

Verfasser benutzt, wie früher schon LUNGE (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1) die Umsetzung von Manganoxyden und angesäuertem Wasserstoffsuperoxy in Manganoxydulsalzen und Sauerstoff, um durch Messen des freien Sauerstoffes die Manganoxyde zu bestimmen. Der vom Verfasser benutzte Apparat wird beschrieben. *Rosenheim.*

Verbesserung der REINSCHEschen Arsenprobe, von JOHN CLARK. (*J. chem. Soc.* 63, 886—889.)

Verfasser entzieht der salzsauren Lösung der zu untersuchenden Substanz durch dreimaliges Behandeln mit blanken Kupferblättchen alles Arsen und Antimon.

die sich auf demselben abscheiden, löst letztere in Alkali und Wasserstoff-superoxyd in der Kälte, erhitzt nach dem Filtrieren, säuert nach dem Einengen mit Salzsäure an und trennt das Arsen vom Antimon durch Destillation mit Ferrochlorid. Die Bestimmung beider Metalle geschieht als Trisulfide; die Methode ist einfacher und schneller ausführbar, als die von MARSH, welch' letztere auch nunmehr noch anwendbar ist, und giebt gute Resultate. *Moraht.*

FLEITMANNs Probe auf Arsensäure, von JOHN CLARK. (*Journ. chem. soc.* 63, 884—885.)

Während sich arsenige Säure, Realgar, Auripigment durch Erwärmen mit Aluminium, Zink oder Natriumamalgam in alkalischer Lösung als Arsenwasserstoff gut nachweisen lassen, ist dies nach CLARK bei Arsensäure nicht der Fall. *Moraht.*

Über die Bestimmung des Bors, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 116, 1084—1091.)

Verfasser prüft die zur Bestimmung des Bors vorgeschlagenen Methoden und findet, daß die von GOOCH angegebene Bestimmung, die auf der Wirkung von Methylalkohol auf Borsäure beruht, die besten Resultate ergiebt. Ein vom Verfasser beschriebener Apparat und einige kleine Modifikationen, die im Original einzusehen sind, erlauben ein schnelleres Arbeiten und vermeiden die Fehlerquelle, die durch Verflüchtigung kleiner Mengen Borsäure bedingt war. Das borsäurehaltige Destillat wird zum Schluß zu reinem gelöschten Kalk, der vorher als Ätzkalk gewogen ist, in einen Platintiegel gebracht, das Gemisch bei etwa 70° auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, dann bei allmählich gesteigerter Temperatur getrocknet und schließlicb bis zur Gewichtskonstanz auf dem Gebläse geblüht. Das Calciumborat wird gewogen. (Vergl. A. REISCHLE, *diese Zeitschr.* 4, 111.)

Rosenheim.

Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure und der Alkali-pyrophosphate, von G. FAVREL. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 446—448.)

Pyrophosphorsäure verhält sich bei Anwendung von Cochenille als Indikator wie eine einbasische Säure, und wie eine zweibasische, wenn man eine blaue Indikatorlösung (POIRRIERS Marke 64B) zusetzt. Verfasser benutzt diese Beobachtungen zur Titration der Säure und ihrer Alkalisalze. *Rosenheim.*

Volumetrische Bestimmung der Alkalien in Alkaliarseniten, von G. FAVREL. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 448—449.)

Arsenige Säure wirkt auf Cochenillelösung nicht ein. Demgemäß titriert Verfasser arsenigsaure Alkalien direkt mit Salzsäure unter Cochenillezusatz. Der Farbumschlag tritt erst ein, wenn alles Alkali mit Salzsäure abgesättigt ist.

Rosenheim.

Notiz über die Fabrikation von Natriumchlorat, von G. A. SCHOEN. (*Bull. soc. ind. Mülhouse* [1893] 93—94.)

Notiz über eine neue Methode zur Darstellung von Chromoxyd auf trockenem Wege, von H. SCHÄFFER. (*Bull. soc. ind. Mülhouse* [1893] 97—99.)

Die Bedeutung des Magnesits für die basische Ausfütterung von Flußeisenöfen, von W. WEDDING. (*Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbesleisses.* [1892] Heft 2.)

Abnützung von Metallflächen durch dagegenströmenden Wasserdampf, von J. WALTER. (*Chem. Ind.* 16 [1893], 170—171.)

Beiträge zur Technologie der Alkalidichromate, von C. HÄUSSERMANN. (*Dingl. Journ.* 288, 93—96, 111—113, 161—162.)

Monographie der Chromatindustrie.

Rosenheim.

Über die Rosafärbung der Calciumchloratflüssigkeit, von E. WAGNER
(*Chem.-Zt.* 17, 653.)

Dieselbe rührt von Übermangansäure her.

Ein Thermostat für Temperaturen zwischen 50 und 300°, von A. MAHLKE
(*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 13, 197—200.) Hofmann.

Über einen Regenerativgasofen, von G. BIGOT. (*Mon. scient.* [4] 7 (1893)
519—520.)

Über die Flammen-Spektren einiger Metalle, von D. COCHIN. (*Compt. rend.*
116, 1055—1057.)

Die Flammen-Spektren der Alkali- und Erdmetalle sind in ihrem sichtbaren Teile nicht identisch mit den Spektren, welche man mittelst des elektrischen Funkens erhält. Verfasser hat nun die Grenzregion im Gebiete der violetten und ultravioletten Strahlen untersucht und die Photographien dieses Teiles der erhaltenen Flammen-Spektren mit den durch den elektrischen Funken erzeugten Spektren verglichen.

Rich. Jos. Meyer.

Die Mineralwässer von Askern in Yorkshire, von C. H. BOTHAMLEY
(*Journ. chem. soc.* 63, 685—696.)

Bemerkung über die Verteilung von Säuren und Basen in Lösungen, welche Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten, sowie über die Zusammensetzung von Mineralwässern, von C. H. BOTHAMLEY. (*Journ. chem. soc.* 63, 696—699.)

Eine Reihe von Versuchen zeigte nach BOTHAMLEY, daß, wenn man von Dissoziation in Ionen absieht, in Lösungen mit obigen Bestandteilen die Schwefelsäure an Magnesium gebunden ist, und nicht, wie allgemein angenommen, an Calcium. Die therapeutische Wirkung der Wässer von Askern unterstützt diese Anschauung.

Moravt.

Über die Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer, von GIULIO TOLOMI
(*Ann. Chim. e di Farm.* [18] 5, 297.)

Nach RIBAN und PARMENTIER ist die Quantität des in Mineralwässern gelösten Eisens sehr schwankend und beträgt oft von 0.0809 bis 0.0007 g pro Liter. Verfasser hat die meisten in Italien gebräuchlichen Wässer untersucht und gleich früheren Autoren gefunden, daß die in Flaschen aufbewahrten Eisenwässer weniger Fe enthalten, als an der Quelle. Das Wasser von Tamerici hatte schon nach einigen Jahren der Aufbewahrung in eine Lösung von H_2S verwandelt und begonnen, S abzuscheiden. Es wurden bei bakteriologischer Untersuchung große Mengen von *Proteus sulfureus* (HOLSCHEWNIKOFF) und andere Bakterien der Gattung *Beggiatoa* gefunden, die nach WINOGRADSKY H_2S absorbieren und denselben in H_2O verwandeln. Dies brachte Verfasser auf den Gedanken, auch für die Zersetzung der Eisenwässer ähnliche Gründe zu suchen. WINOGRADSKY hat schon eine Reihe von Bakterien als Eisenbakterien zusammengefaßt, die zu ihrem Leben $FeCO_3$ brauchen und es in Fe_2O_3 verwandeln. Verfasser hat die in natürlichen Mineralwässern stets vorhandenen Bodensätze unter entsprechenden Kautelen auf Nährboden gebracht und stets Kulturen von Eisenbakterien, unter welchen *Leptorix ochracea* (KÜTZING) vorherrschte, erhalten. Von 56 untersuchten Flaschen waren nur 3 frei von diesen Bakterien, und diese 3 hatten den richtigen Eisengehalt, während bei den anderen oft nur noch Spuren nachweisbar waren. Verfasser stellte künstlich Eisenwasser von 0.1 g pro Liter Gehalt her, setzte einen Teil der Flaschen Eisenbakterien zu, während die anderen sorgfältig sterilisierten.

wurden. Nach 5 Monaten zeigten die sterilisierten Flaschen fast genau den ursprünglichen Gehalt; bei den Flaschen, welche Bakterien enthielten war er zum Teil bis auf 0.0007 g pro Liter verschwunden. Verfasser hält so den Beweis für erbracht, daß die Zersetzung der Eisenwässer auf die Thätigkeit von Eisenbakterien zurückzuführen sei.

Sertorius.

Über Sprengstoffe, von HEINRICH BILTZ. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1378—1383.)

Die meisten Sprengstoffe, wie Nitroglycerin, Dynamit, Schiefsbaumwolle, Pikrinsäure und das neue Militärschießpulver sind schlechte Leiter ihrer eigenen Explosion und vermögen für sich allein nicht zur brisanten Zersetzung zu kommen. Durch Initialentzündung vermittelt anderer Sprengstoffe, wie Knallquecksilber, werden sämtliche Moleküle des Explosivstoffes gleichzeitig getroffen und zur Zersetzung veranlaßt. Das Knallquecksilber, sowie Chlorstickstoff, die Diazokörper u. a., vermögen die eigene Explosion gut zu leiten; bei ihnen ist also nicht, wie bei den zuerst erwähnten Substanzen, ein Unterschied zwischen Verbrennung und Explosion zu machen.

Morah.

Über die Anwendung des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien, von A. DAMOUR. *Bull. soc. franc. de Min.* 15, 124—125.)

Durch ein Gemenge von Jodkalium mit Salzsäure werden zersetzt: Eisenglanz, Magneteisen, Hammerschlag, Titaneisen, Ceroxyduloxyd, Stilbith. Die Sulfide, Schwefelantimon und Schwefelarsenverbindungen, werden unter H_2S -Entwicklung zersetzt.

Hofmann.

Mineralogie und Krystallographie.

Mineralogische Notizen, von ALFRED J. MOSES. *(Amer. J. science (Sill.))* [3] 45, 488—492.

Untersucht wurden Pyritkrystalle von Kings Bridge, N. Y., und Ettringit von Tombstone, Arizona: letzterer besitzt die Zusammensetzung $H_{28}Ca_{10}Al_4O_{30}.5SO_3 + 40H_2O$ vom Typus $2R_2O_3.SO_3 + nH_2O$.

Morah.

Über Pentlandit von Sudbury, Ontario, Kanada, nebst Bemerkungen über drei vermutete neue Abarten aus derselben Gegend, von S. L. PENFIELD. *Amer. J. science (Sill.)* [3] 45, 493—497.)

Der untersuchte Pentlandit war ein normales Sulfid mit dem Verhältnis $S : (Fe + Ni) = 1.044 : 1.047$, also fast genau 1 : 1. PENFIELD hält es nicht für gerechtfertigt, in den von EMMENS beschriebenen Abarten Folgerit, Blueit und Whartonit besondere Mineralien anzunehmen.

Morah.

Über die Entstehung der natürlichen Phosphate, insbesondere derjenigen, die den Phosphor organisierten Wesen verdanken, von A. GAUTIER. *(Compt. rend.* 116, 1271—1276.)

Verfasser unterscheidet: 1. Phosphate, die sich in vulkanischem Gestein finden, entstanden aus Metallphosphiden durch allmähliche Oxydation; 2. Phosphate in neptunischem Gestein, meist durch heiße Quellen an die Erdoberfläche gebracht; 3. Phosphate animalischen Ursprungs. Die Bildung der letzteren erklärt sich dadurch, daß bei der Fäulnis der organischen Substanz zunächst Ammoniumphosphat entstand, welches sich mit Karbonaten der Erden und Metalle umsetzte. Verfasser zeigt experimentell so die Bildung des Brushit (zweibasischer phosphorsaurer Kalk) neben dreibasischem Calciumphosphat.

Rosenheim.

Untersuchungen über das Eisen von Ovifak, von H. MOISSAN. (*Comp* 116, 1269—1271.)

Verfasser untersucht (vergl. *diese Zeitschr.* 3, 481 und 4, 157) verschiedene Proben des Meteoreisens von Ovifak auf ihren Gehalt an Diamant und C. Er findet in einer Saphire, in dreien amorphen Kohlenstoff, in zweien „silberblähenden“ Graphit, in einer gewöhnlichen Graphit; jedoch nirgends Diamant.
Rosenheim

Bücherschau.

Handbuch der anorganischen Chemie, unter Mitwirkung von Dr. BECK, Dr. GADEBUSCH, Dr. HAITINGER, Dr. LORENZ, Prof. Dr. NERNST, Dr. F. O. PROF. Dr. SCHELLBACH, Prof. Dr. VON SOMMARUGA, Dr. STAVENHAGEN, Dr. ZEISEL, herausgegeben von Dr. O. DAMMER. III. Band. Stuttgart: Verlag von Ferdinand Enke. 1893.

Von diesem ausführlichen Handbuch der anorganischen Chemie, 3 Bänden erscheinen soll, sind innerhalb kurzer Zeit Band I und III zu Gebote gelangt. Der erste Band, welcher vornehmlich das vorzüglich abgegrenzte Kapitel der allgemeinen und physikalischen Chemie von NERNST enthielt, ist vor einiger Zeit in *dieser Zeitschr.* besprochen worden. Auf die speziellen anorganischen Teile, im besonderen auf Band III einzugehen, zögerte ich mit Absicht wenige Monate, um erst nach wirklicher Benutzung jenes Handbuchs ein Urteil über dasselbe abzugeben. Hiernach erscheint dem Referenten DAMMERsche Lehrbuch ohne Zweifel als sehr wertvoll für denjenigen, der wissenschaftlich arbeitet. Die einzelnen Abschnitte sind ganz vorzüglich und geschickt abgefasst. Jedoch wurde es in mehreren Fällen unangenehm empfunden, dass man an der Hand dieses ausführlichen Lehrbuches nicht sofort die Originalarbeiten auffand, aus denen die Daten für den Text der betreffenden Stellen entnommen waren. Ferner erscheint der Stoff nicht in allen Fällen vollständig einheitlichem Prinzip geordnet, was manchmal die Benutzung des Handbuches als Nachschlagewerk verlangsamt. So sind beispielsweise Molybdän im Kapitel „Molybdän und Schwefel“ die Sulfide, Sulfosäure und Molybdänschwefelsäuren behandelt, während die Sulfomolybdate gemeinsam mit den Sauerstoffsalzen des Molybdäns in den einzelnen Kapiteln Molybdänum, Kalium, Molybdän und Natrium, Molybdän und Ammonium besprochen sind. Ungefähr 100 Seiten später im selben Bande III sind im Kapitel „Vanadium und Schwefel“ nicht nur die Sulfide, sondern zugleich auch die Sulfovanadate behandelt. Auch fehlt z. B. bei Letzteren das Citat der Originalarbeiten. Die kleinen Mängel lassen sich durch eingehendere Durchsicht des von verschiedenen Autoren gelieferten Stoffes von Seiten des Herausgebers des Werkes vermeiden. Trotzdem ist das vorliegende Handbuch jedoch für den speziellen Anorganiker von besonderem Werte, weil in demselben, zumal wenn auch Band II in den nächsten Monate erscheinen wird, das gesamte Gebiet der anorganischen Chemie in umfassender Weise und von fast einheitlichem Zeitpunkte aus zusammengefasst ist. Durch das schnelle Erscheinen dieses Werkes bietet dasselbe manche Vorteile vor einem solchen, das in einzelnen Lieferungen im Laufe mehrerer Jahre zur Ausgabe gelangt.
Krieger

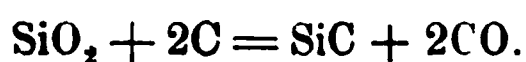
Die Karbide des Siliciums.

Von

OTTO MÜHLHAEUSER.

Mit 2 Figuren im Text.

Erhitzt man ein Gemenge von Kieselsäure und Kohlenstoff im elektrischen Ofen auf ca. 3500° C., so entweicht Kohlenoxyd, und es entsteht ein neues Material. Die Umsetzung findet im Sinne der folgenden Gleichung statt:



Auch aus kieselsaurer Thonerde und Kohlenstoff kann der Körper dargestellt werden. Der auf diese oder jene Weise erhaltene, neue Edelstein, ein Krystall, teilt viele Eigenschaften, vor allem die Härte, mit dem Diamanten. Je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien erhält man farblose, gelblichgrüne, bläulichgrüne, oder bläulichweiße Krystalle.

Entdeckt wurden die Krystalle von dem Elektrotechniker EDWARD ACHESON, ihm dankt man auch die Darstellungsmethode und deren Erhebung zum Fabrikationsverfahren. Der Anteil, den der Verfasser an der Erfindung hat, beschränkt sich im wesentlichen auf die Entdeckung des Wesens des Prozesses und der Natur der dabei entstehenden Haupt- und Nebenprodukte. Im folgenden sind die Resultate der von mir im Jahre 1892 ausgeführten Untersuchung mitgeteilt.

Zur Darstellung des krystallisierten Siliciumkarbids, des Karborundum, verwendet man im großen nicht reinen Kohlenstoff und reine Kieselsäure, sondern die billigen und leicht beschaffbaren Materialien Sand und Koks. Als Zuschlag dient Kochsalz. Die Rolle des letzteren ist in erster Linie eine mechanische: es soll beim Erkalten der Reaktionsmasse die wenig, bzw. unangegriffenen Teile der Sand-Kohlemischung zu einem Ganzen zusammenbacken und so die Trennung von den Krystallen erleichtern. Außerdem soll das Salz das Abbrennen der Kohle an der Oberfläche erschweren.

Qualität der Ausgangsmaterialien:

Kochsalz. Dasselbe entstammte einer im Staate New York gelegenen Saline. Es enthielt Magnesia, Kalk und Schwefelsäure als Verunreinigungen. Die Ermittlung der Bestandteile geschah der nachstehenden Weise.

1. Bestimmung des Wassers: 2.3179 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0105 g Wasser = 0.45%.

2. Bestimmung der SO_3 : 18.6736 g Kochsalz wurden im Liter gelöst. Von dieser Lösung wurden 100 ccm mit BaCl_2 -Lösung gefällt. Man erhielt 0.0297 g $\text{BaSO}_4 = 0.54\% \text{ SO}_3$.

3. Bestimmung des CaO : Eine Lösung von 1.8673 g Salz wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt u. s. w. Man erhielt nach starkem Glühen 0.0087 g $\text{CaO} = 0.47\%$.

4. Bestimmung des MgO : Spuren.

5. Bestimmung des NaCl : $100 - 0.45 - 0.54 - 0.47 = 98.54\%$.

Das Salz hatte also die Zusammensetzung:

NaCl	98.54%
CaO	0.47%
SO_3	0.54%
H_2O	0.45%,

Sand. Der Sand, sog. Millington Silix, enthält Eisen-, Thonerde-, Kalk- und Magnesiaverbindungen in Spuren. Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

1. Bestimmung des Wassers: 3.892 g Sandpulver, bei 120° getrocknet, gaben ab 0.0004 g Wasser = 0.01%.

2. Bestimmung organischer Substanz: 3.8923 g Substanz (schon getrocknet) verloren beim Glühen 0.0017 g = 0.04%.

3. Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd:

1.7937 g fein gemahlener Sand wurden im Platintiegel mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, mit ca. 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dann mit so viel Flußsäure, daß das Sandmehl vollständig mit Flüssigkeit bedeckt war. Nachdem der größte Theil der Kieselsäure sich als SiF_4 verflüchtigt hat, wurde eingedampft, getrocknet und geglüht. Dann wurde der Rückstand (0.5681 g) mit 2.0675 g KNaCO_3 geschmolzen. Die kalte Schmelze wurde mit Wasser extrahiert, mit HCl zur Trockene gedampft u. s. w., noch vorhandene SiO_2 abfiltriert und im Filtrate, nach Behandlung mit Br , Thonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak ausgefällt. Man erhielt 0.0051 g = 0.29% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

4. Bestimmung des CaO : Aus dem Filtrat wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon abgeschieden. Man erhielt 0.0014 g = 0.07% CaO .

5. Bestimmung des MgO : Aus dem Filtrate von 4 durch Fällen mit Natriumphosphat erhalten u. s. w. 0.0012 g $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mg}_3 = 0.02\% \text{ MgO}$.

6. Bestimmung der SiO_2 : $100 - (0.29 + 0.07 + 0.02 + 0.01 + 0.06) = 99.55\%$

Der Millington-Sand hat demnach die Zusammensetzung:

SiO ₂	99.55 %
Al ₂ O ₃ }	0.29 %
Fe ₂ O ₃ }	
CaO	0.07 %
MgO	0.02 %
H ₂ O	0.01 %
Organische Substanz	0.06 %.

Koks. Derselbe entstammte einer pennsylvanischen Kokerei und war wahrscheinlich aus Monongahela-Kohle bereitet.

1. Bestimmung des Wassers: 1.0404 g Koxmehl wurden 4 Stunden lang bei 150° C. getrocknet und verloren dabei 0.0029 g Wasser = 0.28 %.

2. Bestimmung der Asche: 1.0404 g Koxmehl wurden im offenen Platintiegel verascht. Es hinterblieben 0.1015 g = 9.76 % Asche.

3. Bestimmung des Kohlenstoffes: $100 - (0.28 + 9.76) = 89.96\%$ C.

Zwecks Bestimmung der Zusammensetzung der Asche wurde eine grössere Menge derselben dargestellt, zum feinen Mehle verarbeitet und analysiert.

Nach Ermittlung der qualitativen Zusammensetzung wurde die quantitative Analyse, wie folgt, ausgeführt:

a) Bestimmung der Phosphorsäure:

0.4329 g Aschenmehl wurden behufs Auflösung von vorhandenem Calcium-Phosphat mit konzentrierter Salzsäure behandelt und der verbleibende Rückstand mit Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filtrat (I) wurde beiseite gestellt, der Rückstand getrocknet, geglüht und mit der zehnfachen Menge Na₂CO₃ geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser extrahiert, vom Rückstande abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und zur Trockene verdampft. Man löste wieder in verdünnter Salzsäure auf und filtrierte zu (I). Die vereinigten Filtrate wurden mit wenig Eisenchlorid-Lösung versetzt, zuletzt mit Ammoniak in geringem Überschuss. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure erhitze man einige Minuten zum Kochen. Dann wurde filtriert und der Niederschlag zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen. Nun löste man in verdünnter Salzsäure (1:1) und dampfte fast zur Trockene. Zur schwach salzsauren Lösung fügte man eine Auflösung von 5 g Citronensäure in 15 ccm Wasser, dann 10 ccm Magnesia-Mixtur und so viel Ammoniak, um die Lösung schwach alkalisch zu machen. Die Mischung wurde nun mit kaltem Wasser gekühlt und mit dem halben Volum konzentriertem Ammoniak unter Umrühren versetzt. Man liess über Nacht stehen. Nach dem Filtrieren wurde der Filterrückstand mit einer Mischung von 1 Teil Ammoniak und 2 Teilen Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man erhielt 0.0035 g P₂O₇Mg₂ = 0.52 % P₂O₅.

2. Bestimmung der Kieselsäure: 0.600 g Asche wurden im Tiegel mit 6.0 g Soda aufgeschlossen u. s. w. und gaben 0.3407 g = 56.66 % SiO₂.

3. Bestimmung von Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅. Das Filtrat von 2 wurde zum Kochen erhitzt, mit Br-Wasser behandelt, schwach mit Ammoniak versetzt u. s. w. Man erhielt 0.2434 g = 40.57 % Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅.

a. Bestimmung des Fe_2O_3 : Der Tiegelinhalt wurde mit 2.5 geschlossen. Dann löste man in HCl , fügte einige Krystalle Citronenklaren Lösung, dann einen Überschuss von Ammoniak, endlich eine frische Lösung von Schwefelammonium. Den Niederschlag liefs man absitzen. Filtrieren und Auswaschen mit schwefelammonhaltigem Wasser löste, fügte etwas Br-Wasser hinzu, kochte und fällte das Eisen mit Ammonium. Man erhielt $0.0553 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 22.71\%$.

b) Bestimmung der Thonerde: $40.57 - (0.52 + 22.71) = 17.34$.

4. Bestimmung des CaO : Mutterlauge von 3 auf 100 ccm wurde kochend mit Ammoniak und oxalsaurem Ammonium versetzt u. erhielt $0.0109 \text{ g} = 1.81\% \text{ CaO}$.

5. Bestimmung des MgO : Mutterlauge von 4 wurde mit Ammoniak und Natriumphosphat versetzt u. s. w. Nach dem Glühen $0.0105 \text{ g P}_2\text{O}_5, \text{Mg}_2 = 0.63\% \text{ MgO}$.

6. Bestimmung der SO_3 : 0.7633 g Asche wurden mit schwach saurem Wasser extrahiert und das Filtrat mit BaCl_2 gefällt. Man erhielt $0.0003 \text{ g} = 0.01\% \text{ SO}_3$.

7. Bestimmung von Cl : 0.4302 g Substanz geben nach dem Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure und Fällen mit AgNO_3 : $0.002 \text{ g AgCl} = 0.11\%$.

8. Bestimmung von Kali und Natron: $100 - (56.66 + 1.81 + 22.71 + 0.01 + 0.11) = 0.21\%$.

Die Zusammensetzung der Koksasche ist daher:

SiO_2	56.66%
P_2O_5	0.52%
SO_3	0.01%
Cl	0.11%
Fe_2O_3	22.71%
Al_2O_3	17.34%
CaO	1.81%
MgO	0.63%
K_2O	0.21%
Na_2O	

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des pennsylvanischen Koks, wie folgt:

C	90.24%
H_2O	0.28%
SiO_2	5.53%
P_2O_5	0.05%
SO_3	0.00%
Cl	0.01%
Fe_2O_3	2.22%
Al_2O_3	1.69%
CaO	0.18%
MgO	0.06%
K_2O	0.02%
Na_2O	

Die Reaktion:

Man mischt 100 Teile fein gepulverten Koks mit 100 Teilen Sand und 25 Teilen Salz von obiger Zusammensetzung. Die Erhitzung der Mischung wird in einem elektrischen Ofen, einem aus feuerfesten Backsteinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen, vorgenommen. Letztere stehen mit dem Strom-Transformator, dieser mit der Wechselstrom-Dynamomaschine in Verbindung.

Die Beschickung des Ofens geschieht in der Art, daß man die Masse gleichmäßig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenstoffkern anordnet.

Ist der Ofen beschickt, so läßt man den Strom durch den Kohlenwiderstand gehen. Die elektrische Energie wird dann im Kohlenkerne in Wärmeenergie umgewandelt: der Kohlekern und die Mischung werden heiß, rot-, gelb-, endlich weißglühend. Die Reaktion giebt sich bald an der Bildung von Gasen zu erkennen, gelbe und blaue Flämmchen flackern auf, Irrlichtern gleich, von einer Stelle zur anderen hüpfend. Steigert sich die Hitze im Innern der Masse, so hört das Wandern der Lichter auf, die Gase brennen ruhig und mit starker Flamme an einer und derselben Quelle. Bei noch stärkerer Hitze, wenn das die Masse enthaltende Kochsalz geschmolzen und teilweise an die Oberfläche gewandert ist, durchbrechen die aus dem Innern kommenden Gase unter Brausen und Auswurf von Sand und Kohle die Decke an einer, oder mehreren Stellen; es findet Eruption statt, eine mächtige Flamme entsteigt dem Krater, Wolken weißer Dämpfe umhüllen die fahle Flamme und eine dunkle Masse fließt aus, welche an den Wänden des Ofens u. a. O. in glänzend braunen Gebilden erstarrt. Das Ganze gewährt das Bild eines in voller Thätigkeit sich befindenden Vulkans. Nach einiger Zeit werden die Ausbrüche schwächer, die Flammen kleiner und kleiner, schließlic hören sie ganz auf zu brennen. Die Rinde des Reaktionsballes zeigt den erloschenen Krater, ist an einigen Stellen mit Ausflüssen, an anderen mit einem schneeweißen Beschlage, der öfters zu blumenkohlartigen Blüten zusammensinterte, bedeckt. Das Innere des Balles befindet sich noch in vollster Weißglut. Man stellt aber den Strom, bzw. die Wärmezufuhr ab, da augenscheinlich die Reaktion sich vollzogen hat.

Struktur und Zusammensetzung der Masse.

Durchschneidet man den Reaktionsball in der Längs- und Querrichtung, so erhält man die Schnitte der Figuren 1 und 2. Man erkennt deutlich 6 Schichten, welche einander und den Kohlenkern

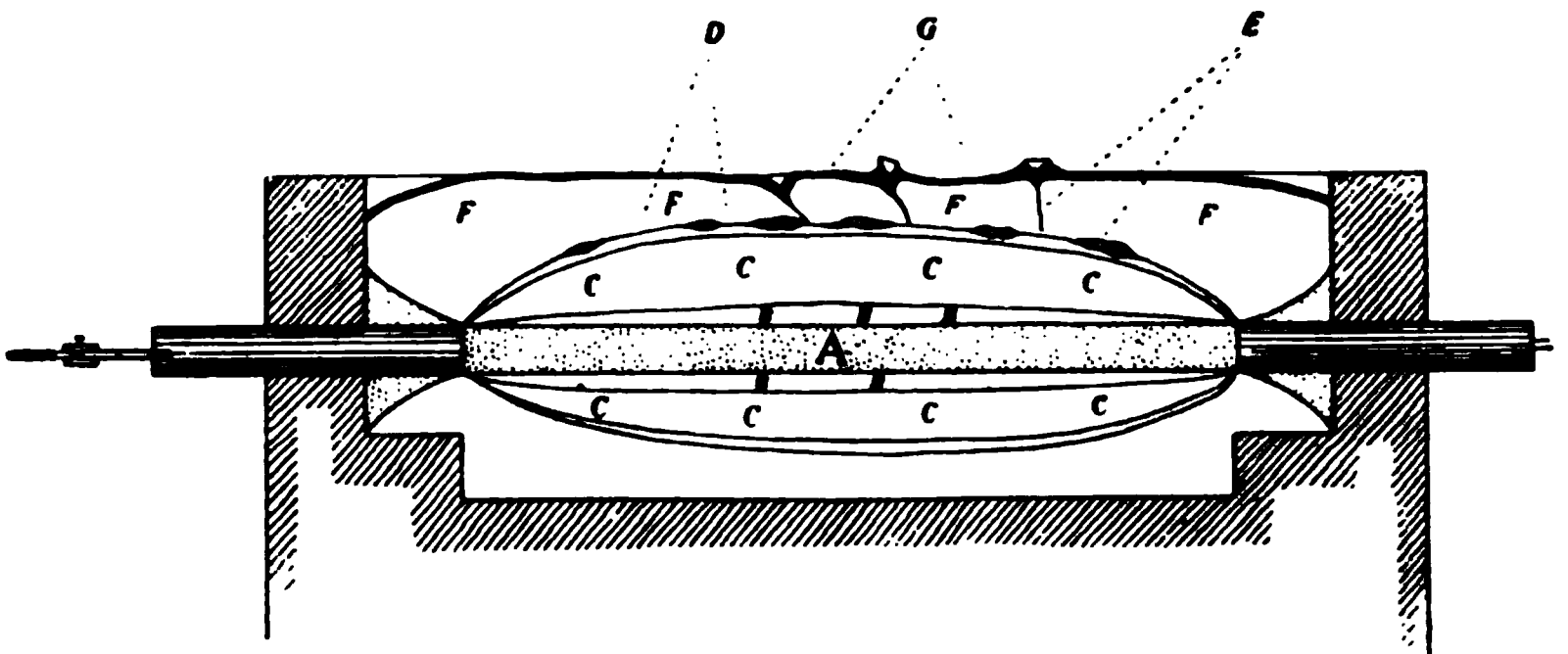


Fig. 1.

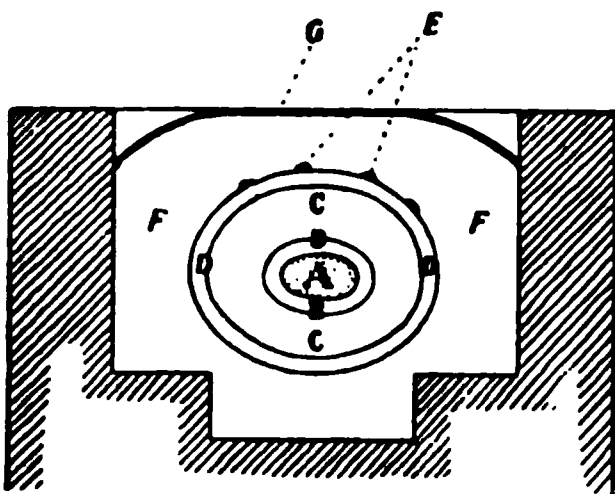


Fig. 2.

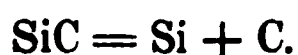
schalenartig umhüllen. In der Figur stellt *A* den unverändert gebliebenen Wärme-Radiator, bzw. Kohlenwiderstand dar, *B* eine denselben umgebende Graphitzone, *C* die Zone des krystallisierten Siliciumkohlenstoffes. *D* ist eine Schicht aus amorphem Siliciumkarbid, *E* die Zone eines zwischen den Schichten *D* und *F* in Nestern vorkommenden mineralischen Faserstoffes. *F* ist die Zone der nur wenig alterierten ursprünglichen Mischung, *G* eine harte, aus viel Kochsalz bestehende Rinde.

Die Zone *B*.

Der in dieser Zone vorkommende Graphit liegt auf dem Kohlenstoffkerne dicht auf, hat aber keinen Zusammenhang mit demselben, dagegen hängen die schwarzen Krystalle mit der überliegenden Schichte der grünen Krystalle innig zusammen und bilden mit ihnen einen den Kern umfassenden Mantel, dessen zur Achse senkrecht stehenden und radial angeordneten Krystallstrahlen im unteren Teile schwarz, im oberen grün erscheinen. Die dem Kerne zugekehrte schwarze Graphitschale hat ein loseres Krystallgefüge, als die obere grüne Siliciumkarbidschale, welche dicht gefügt ist.

Die schwarze Krystallschichte zerfällt beim Berühren leicht und läßt sich durch Druck auf ein sehr geringes Volumen reduzieren. Diejenigen Teile, welche dem Kerne nahe liegen, bestehen aus reinem

Graphit. Der Graphit kommt in hexagonalen Blättchen vor, welche manchmal an Jodschuppen erinnern; sie schwärzen beim Reiben die Finger metallisch glänzend, fühlen sich fettig an u. s. w., zeigen alle Eigenschaften des natürlichen Graphits. Die Form der Graphitkrystalle ist diejenige des krystallisierten Siliciumkohlenstoffes, aus dem sie offenbar entstanden sind. Ähnlich, wie Holz unter Beibehaltung der Struktur bei der trockenen Destillation in Kohle übergeht, so geht das Siliciumkarbid unter Beibehaltung seiner Form in Graphit über. Es spaltet sich bei der hohen Temperatur, welche in der Nähe des Kernes herrscht, im Sinne der Gleichung:



Si entweicht als Gas, während ein Kohlenstoffskelett in hexagonaler Blättchenform zurückbleibt.

Die vom Kerne mehr entfernt liegenden Anteile der Zone *B* hinterlassen beim Veraschen einen aus schillernden Krystallen bestehenden Rückstand:

0.294 g Substanz gaben nach 1¼ Stunden langem Glühen im Platintiegel einen Verlust von 0.1949 g = 66.29% C; jenes Muster enthielt demnach:

Graphit	66.29%
Mineralstoffe	33.71%

Behufs Untersuchung des Rückstandes wurde eine grössere Menge desselben dargestellt und, wie folgt, behandelt: Die erst im Stahlmörser, später in der Achatschale zu feinem Mehl zerriebene Asche wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und im Verbrennungsrohre im Sauerstoffstrome nochmals ausgeglüht. Man erhielt ein grauweißes Pulver mit rötlichem Stich. Dasselbe wurde im Plattingefäß mit Flußsäure übergossen. Nach Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelsäure dampfte man erst auf dem Wasserbade, später über der freien Flamme nahezu zur Trockene ab, wusch mit Wasser vollständig aus und trocknete. Das Pulver wurde in der Achatschale noch feiner zerrieben, geschlämmt und analysiert.

1. Bestimmung des Si: 0.3097 g Mehl gaben nach dem Aufschließen mit 1.2235 g KNaCO₃ u. s. w. 0.4505 g SiO₂ = 68.26% Si.

2. Bestimmung von Al₂O₃ + Fe₂O₃: Filtrat von 1, mit Br behandelt und mit Ammoniak gefällt, gab 0.0024 g = 0.77% Al₂O₃ + Fe₂O₃.

3. Bestimmung von CaO: Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.0015 g = 0.48% CaO.

4. Bestimmung des C:

a) indirekt: 100 — (68.26 + 0.77 + 0.48) = 30.49% C.

b) direkt: 0.2899 g Substanz gaben, mit Bleichromat gemischt und verbrannt, 0.2709 g CO₂ = 25.49% C.

Das Pulver bestand aus:

Si	30.49%
C	68.26%
Al ₂ O ₃ }	0.77%
Fe ₂ O ₃ }	
CaO	0.48%

also im wesentlichen aus Siliciumkohlenstoff.

Die beim Veraschen jener oberen Theile der Graphitzone erhaltenen Karborundumkrystalle sind in den optischen Eigenschaften etwas verschieden von denjenigen, welche sich in der Zone *C* vorfinden; ihre Farbe erinnert an diejenige mancher Algen und Lebermoose; die Krystalle besitzen weniger Glanz, sind mehr mattgrün. Dazwischen sieht man saphirblaue und rötliche Individuen. Der einzelne Krystall ist aber nicht immer gleichmäfsig gefärbt, oft schillert er in fast allen Farben des Regenbogens, besitzt an einer Stelle eine grüne, an anderen eine rote, rötviolette, violette Färbung; manche Krystalle zeigen die glanzreiche Farbe des Triamido-Triphenylkarbinol-Chlorhydrats¹ auf Seide, andere die des Penta-Methyl-Para-Rosanilins.

Die Zone *C*.

Der krystallisierte Siliciumkohlenstoff ist das Hauptprodukt der Reaktion. Er liegt zwischen der Graphitzone *B* und der Zone des amorphen Siliciumkarbids *D* und bildet die Hauptmasse des den Kern umgebenden, an beiden Enden von den Elektroden begrenzten Krystallpanzers, dessen innerer Theil — infolge der Bildung von Graphit aus SiC — aus einer schwarzen Graphitschale, der äufsere grüne Teil aus fast reinem Siliciumkarbid besteht. Die grüne Schale ist ringsum von einer Schichte des graugrünen, amorphen Siliciumkarbids umschlossen, stellt ein Elipsoid dar und besteht aus einem strahligen Krystallgefüge, dessen Strahlen radial zur Achse des Elipsoids stehen. Die Krystallbrocken lassen sich leicht im Mörser zerbrechen. Die Farbe der einzelnen Krystalle ist bläulich- oder gelbgrün. Ihre Gröfse ist sehr verschieden und hängt ab von der Quantität der in Reaktion gebrachten Massen, von der Zeit der Einwirkung, von der Lage u. s. w. Die Krystalle sind oft so klein, dafs ihre Form nur unter dem Mikroskope entdeckt werden kann, oft so grofs, dafs sie mehrere Millimeter grofs sind. Während die die Schale bildenden, strahlig angeordneten Krystalle eine bestimmte Form nur schwer erraten lassen, findet man oft Krystalle von sehr schön

¹ Vergl. O. MÜHLHÄUSER, *Die Technik der Rosanilin-Farbstoffe*, S. 183.

ausgeprägter Form und bedeutender Gröfse da, wo der Krystall sich frei entwickeln konnte. So in den durch Versenkungen entstandenen Spalten, oder in Höhlungen in der Nähe der Elektroden. In solchen Fällen findet man auch Zwillinge, Krystallschnüre u. s. w. Über die Bildung der Krystalle kann man sich nur schwer ein Bild machen. Ist das Siliciumkarbid vor dem Krystallisieren flüssig und erstarrt es dann erst zum Krystall, bzw. sind die Krystalle das Sublimationsprodukt von Siliciumkarbid-Dämpfen? Das bleiben offene Fragen.

Die Feststellung der Zusammensetzung des Karborundum gehört mit zu den schwierigeren Aufgaben, die an den Analytiker herantreten können. Die Schwierigkeit liegt weniger in der schließlichen Ermittlung der Bestandteile, als vielmehr in der Art und Weise, wie das zu analysierende Muster analysenfähig gemacht wird. Die außerordentliche Härte des Materials erschwert naturgemäfs die Darstellung eines Pulvers von solcher Feinheit, dafs es einerseits von schmelzenden Alkalien aufgeschlossen, andererseits von passenden Oxydationsmitteln vollkommen verbrannt wird. Die Erreichung dieses Grades von Feinheit ist mit alleiniger Anwendung von Stahlmörser und Achatschale nicht möglich. Man mufs vielmehr das durch Reiben erhaltbare Mehl durch Schlämmen mit Wasser von gröberen Anteilen trennen und den kombinierten Mahl-Schlammprozess so lange fortsetzen, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist. Das dauert selbst bei Verarbeitung kleiner Mengen Tage. Das Zerstoßen der Krystalle nimmt man zweckmäfsig im Stahlmörser vor, das Feinmahlen in der Achatschale. Das Schlämmen führt man am besten in der Weise aus, dafs man das Mehl in einer 2½ l-Stöpselflasche mit ca. 2 l Wasser mehrere Minuten lang heftig durchschüttelt, dann eine ganz bestimmte Zeit absitzen läfst und schließlich das, was in Suspension bleibt, durch Dekantieren in ein Becherglas vom Bodensatze trennt. Letzteren, den in der Stöpselflasche verbleibenden gröberen Rest trocknet, pulvert und schlämmt man in der beschriebenen Weise nochmals und wiederholt diese Operationen so lange, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist.¹

Betreffs der Zeit des Absitzenlassens in der Stöpselflasche ist zu bemerken, dafs, wenn man nur Siliciumbestimmungen ausführen will, ein einminutenlanges Absitzenlassen genügt. Man bereitet in diesem Falle ein Einminutenpulver, d. h. ein Pulver, das 1 Minute lang in Wasser sich suspendiert erhält.

¹ Diese Erfahrungen wurden erst inmitten der Arbeit gemacht; Verbrennungen, welche vordem ausgeführt wurden, ergaben gewöhnlich zu wenig C.

Für Kohlenstoffbestimmungen muß man Fünfminutenpulver darstellen, ein Pulver, das 5 Minuten lang sich in Wasser schwimmend erhält. Die Darstellung desselben ist äußerst mühsam und zeitraubend.

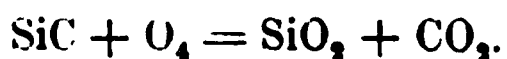
Um den zur C-Bestimmung nöthigen Feinheitsgrad auszufinden, habe ich Einminuten-, Zweiminuten-, Dreiminuten-, Vierminuten- und Fünfminuten-Pulver von ein und demselben Präparate bereitet und, mit Bleichromat gemischt, verbrannt und dabei folgende Resultate erhalten:

Einminutenpulver: 0.2752 g Substanz gaben 0.2505 g CO₂ = 24.82% C.
 Zweiminutenpulver: 0.2519 g Substanz gaben 0.2390 g CO₂ = 25.88% C.
 Dreiminutenpulver: 0.2652 g Substanz gaben 0.2688 g CO₂ = 27.64% C.
 Vierminutenpulver: 0.2553 g Substanz gaben 0.2657 g CO₂ = 28.39% C.
 Fünfminutenpulver: 0.2494 g Substanz gaben 0.2717 g CO₂ = 29.72% C.
 Die Theorie verlangt 30% C.

Resultate:

	Gefunden:	Berechnet:
Einminuten Pulver	24.82%	30%
Zwei „ „	25.88%	—
Drei „ „	27.64%	—
Vier „ „	28.39%	—
Fünf „ „	29.72%	—

In Sauerstoff kann das Karbid nicht verbrannt werden. Mit einer Mischung von Bleichromat und Kaliumbichromat verbrennt es momentan, explosionsartig; wird dagegen das Siliciumkarbid vom erwähnten Feinheitsgrade mit Bleichromat allein gemischt und erhitzt, so verbrennt es in einer zur Analyse geeigneten Art, glatt und verhältnismäßig schnell zu CO₂:



Die Verbrennungen wurden, wie folgt, ausgeführt:

Man wog 0.250 — 0.350 g der Substanz ab, brachte dieselbe in einen Porzellanmörser, mischte mit der 20fachen Menge feinem Bleichromatpulver und brachte die Mischung in die vorbereitete Verbrennungsröhre.

Vor dem Einfüllen der Mischung hat man die Verbrennungsröhre unter einem Winkel von ca. 45° in die Klammer eines BUNSENstativs gespannt und mittelst eines Glasstabes einen wohl ausgeglühten Asbestpfropfen nicht allzupast nach dem unteren, zur Spitze ausgezogenen Ende der Röhre geschoben und letztere zu etwa $\frac{1}{4}$ mit grob gestossenem Bleichromat aufgefüllt. Darauf gießt man mittelst eines abgeschnittenen Trichters eine etwa 1 Zoll hohe Schicht feines Bleichromatpulver und auf dieses die oben erwähnte Mischung. Dann

üllt man den Mörser mehrere Male mit Bleichromatpulver aus und füllt die ca. 70 cm lange Röhre zu zwei Drittel bis drei Viertel voll. Nach der Bildung einer Gasse durch Aufklopfen verbrennt man wie gewöhnlich, anfangs unter mässigen, gegen das Ende unter voller Flammeneinfaltung.

Das Aufschliessen der Substanz geschieht am besten mit einer Soda-Pottaschemischung, welche der Formel NaKCO_3 entspricht. Man mischt ca. 0.4 g Substanz mit der vierfachen Menge Alkalikarbonat in einem Platintiegel durch vorsichtiges Drehen des Tiegels in schiefer Lage und erhitzt die Mischung allmählich zum vollen Schmelzen. Erhitzt man zu rasch, so steigt die Masse über u. s. w. Es ist am besten, nicht auf die Zeit zu achten und, wie folgt, zu arbeiten: Man erhitzt erst mit sehr schwacher, ca. $\frac{3}{4}$ cm hoher Flamme, welche etwa 8 cm vom Tiegelboden entfernt ist etwa 1 Stunde lang, dann, wenn die Masse trocken ist, erhöht man die Flamme etwas und bringt die Masse zum Backen; nach weiteren 2 Stunden macht man die Flamme noch grösser, so dass im unteren Teile der Mischung ein mässiges Schmelzen, im oberen nur Sintern statthat. Schliesslich bringt man die ganze Masse zum schwachen, dann zum starken Schmelzen. Die ganze Operation dauert ca. 6 Stunden. Das Siliciumkarbid geht dabei in Silikat über. Aus letzterem scheidet man die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise ab.

Behufs Feststellung der Zusammensetzung der sich in Zone C befindenden Krystalle wurden die Muster dreier verschiedener Operationen analysiert, und erhielt man dabei folgende Zahlen:

Muster I.

1. Bestimmung des **Si**: 0.3241 g Substanz gaben nach dem Schmelzen mit 0.9755 g NaKCO_3 u. s. w. $0.4355 \text{ g SiO}_2 = 62.70\%$ Si.
2. Bestimmung von **$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$** : Mutterlauge von 1. mit Br behandelt und mit Ammoniak gefällt, gab $0.003 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.93\%$.
3. Bestimmung des **CaO**: Spuren.
4. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 3 gab, mit Natriumphosphat gefällt $0.0010 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.11\%$ MgO.

Muster II.

1. Bestimmung von **Si**: 0.300 g Substanz gaben nach dem Schmelzen mit 1.255 g NaKCO_3 u. s. w. $0.400 \text{ g SiO}_2 = 62.20\%$ Si.
2. Bestimmung von **$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$** : Filtrat von 1 gab $0.0040 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.33\%$.
3. Bestimmung von **CaO**: Gab Spuren von CaO.
4. Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefällt u. s. w., gab $0.0010 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.12\%$ MgO.
5. Bestimmung des **C**: Die Verbrennung ergab zu geringe Werte für Kohlenstoff, weil das in Anwendung gebrachte Pulver nicht fein genug war. Man erhielt

folgende Zahlen: 0.3015 g Substanz, mit 20 g Bleichromat gemischt und verbrannt, gaben 0.358 g $\text{CO}_2 = 32.37\%$ C.

Muster III.

1. Bestimmung des **Si**: 0.285 g Substanz gaben nach dem Schmelzen mit 1.2 g NaKCO_3 u. s. w. 0.3945 g $\text{SiO}_2 = 64.59\%$ Si.

2. Bestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$: Filtrat von 1, mit Br behandelt und mit Ammoniak gefällt, gab 0.0015 g $= 0.53\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

3. Bestimmung des **CaO**: Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.001 $= 0.35\%$ CaO.

4. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefällt, gab 0.0005 g $= 0.06\%$ MgO.

Resultate:

	I.	II.	III.
Si	62.70%	62.20%	64.59%
C	—	32.37%	—
Al_2O_3 }	0.93%	1.33%	0.53%
Fe_2O_3 }			
CaO	0.00%	0.00%	0.35%
MgO	0.11%	0.12%	0.06%.

Um das Siliciumkarbid rein darzustellen, um es von beigemengtem Kohlenstoff, Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesium-Verbindungen zu trennen, wurde ein Muster durch successives Mahlen und Schlämmen in Fünfminutenpulver übergeführt und, wie folgt, gereinigt:

Man brachte das Pulver in eine schwer schmelzbare böhmische Glasröhre und leitete über die auf schwache Rotglut erhitzte Masse während einer Stunde einen Strom von reinem Sauerstoff. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Kalilauge längere Zeit ausgekocht, dann gewaschen und mit viel Salzsäure digeriert. Den vollständig ausgewaschenen Niederschlag behandelte man dann mit Flußsäure und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale. Nach längerer Einwirkung bei mäßiger Wärme wurde auf dem Wasserbade, später über der BUNSENflamme fast zur Trockene gedampft. Dann wurde mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt so das Siliciumkarbid in reinem Zustande. Das Pulver wurde analysiert und gab die nachstehenden Resultate:

Analyse I.

1. Bestimmung des **Si**: Wird reines Siliciumkarbid mit Kalium-Natriumkarbonat gemischt und im Platintiegel geschmolzen, so färbt sich die Schmelze tiefschwarz infolge Abspaltung vom Kohlenstoff. Erlaubt man dem Sauerstoffe während der Reaktion den Zutritt, so verbindet sich der offenbar in stat. nasc. befindliche C mit O explosionsartig und unter Feuererscheinung. Die Schmelze wird selbst im bedeckten Tiegel nach einiger Zeit rein weiß.

0.261 g Pulver, mit 0.7925 g NaKCO_3 geschmolzen u. s. w., gaben 0.3872 g $\text{SiO}_2 = 69.19\%$ Si.

2. Bestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$: Das Filtrat von 1 wurde mit Br behandelt, mit Ammoniak gefällt und gab $0.0010 = 0.38\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

3. Bestimmung des CaO : Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab $0.0005 \text{ g} = 0.19\%$ CaO .

4. Bestimmung von MgO : Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefällt gab $0.0005 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 = 0.06\%$ MgO .

5. Bestimmung des C : 0.2494 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben $0.2717 \text{ g } \text{CO}_2 = 29.72\%$ C .

Analyse II.

1. Bestimmung des Si : 0.3195 g Substanz, mit $1.0305 \text{ g } \text{KNaCO}_3$ geschmolzen u. s. w., gaben $0.4732 \text{ g } \text{SiO}_2 = 69.10\%$ Si .

2. Bestimmung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: Filtrat von 1 gab $0.0015 \text{ g} = 0.46\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

3. Bestimmung von CaO : Filtrat von 2 gab $0.0005 \text{ g} = 0.15\%$ CaO .

4. Bestimmung des MgO : Filtrat von 4 gab $0.0008 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 = 0.09\%$ MgO .

5. Bestimmung des C : 0.241 g Substanz gaben $0.267 \text{ g } \text{CO}_2 = 30.24\%$ C .

Resultate:

	I	II
Si	69.19 %	69.10 %
C	29.72 %	30.24 %
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.38 %	0.46 %
CaO	0.19 %	0.15 %
MgO	0.06 %	0.09 %

Die Theorie verlangt 70% Si und 30% C, es liegt demnach ein sehr reines Präparat vor.

Der reine SiC ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, so in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flusssäure, dagegen wird er beim Schmelzen mit kaustischen, oder kohlensauren Alkalien zersetzt.

In Sauerstoff und in Luft ist selbst sehr feines Pulver nur schwer verbrennbar. Erhitzt man Siliciumkohlenstoff im Platintiegel zur vollen Glut, so erscheint das Pulver als hellleuchtende, goldgrün gelbe Masse von intensiver Schönheit. Dabei verbrennt ein Teil des Pulvers, wie folgender Versuch zeigt:

0.5047 g Substanz wurden 10 Stunden lang im Platintiegel geglüht. Dann wurde der Tiegelinhalt behufs Verflüchtigung der entstandenen SiO_2 mit HF und SO_4H_2 behandelt, getrocknet und geglüht. Der Gewichtsverlust betrug $0.0276 \text{ g} = 5.46\%$ CSi. Es verbrannten also per Stunde 0.546% Substanz.

Leicht verbrennt die Substanz, mit Bleichromat gemischt. Auch von Fe_2O_3 wird dieselbe zersetzt.

Als feines Pulver, in Wasser aufgeschlämmt, setzt sich ein Teil desselben selbst in Monaten nicht zu Boden, es verhält sich in dieser Beziehung wie metallisches Silber in kolloidaler Form.

Das spezifische Gewicht des reinen CSi ist 3.22 bei 15° C .

Die Zone D.

Diese Zone enthält den amorphen Siliciumkohlenstoff. Sie besteht aus graugrünen, bläulich graugrünen, öfters auch rein weissen Stückchen von der Grösse der ursprünglichen Sandkörner. Manche dieser Stückchen zeigen zuweilen auf einer Seite Ansätze von CSi-Krystallen, die Körner besitzen jedoch keine bestimmte Form und zerfallen beim Zerdrücken sehr leicht zu einem feinen Mehle. Die Masse bestand augenscheinlich aus den veränderten Sandkörnern. Die Vermutung, daß man es mit einer anderen Form von Siliciumkarbid zu thun hätte, wurde durch die Analyse bestätigt. Auf Grund der letzteren wurde ein der Schichte entnommenes Muster, wie nachsteht, verarbeitet:

Die graugrüne Masse wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Muffelofen unter Luftzutritt ausgeglüht. Dann wurde gepulvert und durch Schlämmen ein Einminutenpulver bereitet. Letzteres wurde in einer Platinschale nochmals ausgeglüht. Dann extrahierte man erst mit konzentrierter Salzsäure, später mit Wasser, trocknete und behandelte mit Flusssäure und Schwefelsäure. Nach längerer Einwirkung wurde eingedampft und die Schwefelsäure zum grössten Teile verrauchte. Dann extrahierte man mit Wasser und trocknete. Man erhielt ein grünlichweisses Präparat. Dasselbe wurde analysiert:

1. Bestimmung des **C**: 0.2600 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.2660 g $\text{CO}_2 = 27.93\%$ C.

2. Bestimmung des **Si**: 0.2652 g Substanz, mit 0.9593 g KNaCO_3 geschmolzen, gaben 0.3719 g $\text{SiO}_2 = 65.42\%$ Si.

3. Bestimmung von **$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$** : Filtrat von 2, mit Bromwasser oxydiert und mit Ammoniak gefällt u. s. w., gab 0.135 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 5.09\%$.

4. Bestimmung des **CaO**: Filtrat von 3, mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0.0010 g $= 0.38\%$ CaO.

5. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 4, mit Natriumphosphat gefällt, gab 0.0006 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 = 0.21\%$ MgO.

Resultat:

C	27.93%
Si	65.42%
Fe_2O_3 }	5.09%
Al_2O_3 }	
CaO	0.38%
MgO	0.21%, o.

Die Substanz besteht also wesentlich aus CSi; sie ist amorph und hat bei 15° ein spezifisches Gewicht von 3.22.

Der amorphe Siliciumkohlenstoff besitzt im wesentlichen die Eigenschaften des krystallisierten, ist unlöslich in Säuren, wird durch

Alkalien zersetzt, scheint aber leichter verbrennlich zu sein, als ersterer. Im Wasser bleibt der sehr fein pulverisierte Stoff ebenfalls monatelang in Suspension.

Die Zone E.

Zwischen dem amorphen Siliciumkohlenstoffe und dem Gemische der unangegriffenen Materialien findet sich ein Faserstoff. Derselbe bildet jedoch keine zusammenhängende Schichte, er findet sich vielmehr in jener Zone in Nestern, in Spalten, Rissen und Höhlen, welche sich infolge der Gasausbrüche u. s. w. gebildet haben. Diese Räume sind manchmal vollkommen dicht ausgefüllt, und dann erscheint das darin abgelagerte Material als zusammenhängender, zunderartig sich anführender Filz von weißem, grauweißem, graugrünem Äußeren. Je nachdem die Fasern die Spalte der Länge oder der Breite nach durchziehen, also lang oder kurz sind, bekommt die Masse das äußere Ansehen von Asbest oder von Schimmelpilz. Oft ist nur ein Teil, z. B. der Boden der Höhlung, überzogen und, indem der Überzug den Erhöhungen und Vertiefungen des Bodens folgt, bekommt die zusammenhängende, graugrüne Masse das Aussehen eines mit Höckern versehenen Lebermooses. Die Fasern sind bis zu 2 cm lang, in anderen Fällen so kurz, daß der Überzug nur als leichter Anflug erscheint. Oft erscheint das Gebilde spinnengewebeartig, dann flaumig, wollig u. s. w. Einzelstehende Fasern sind oft von beträchtlicher Dicke. Partien von Fasern sind manchmal an gewissen Stellen knopfartig verdickt, andere zeigen thränenformartigen Verlauf und erwecken den Eindruck, als ob Bündel von Fasern unter dem Einfluß der Hitze zusammengesintert seien. Das Vorkommen der Faser in den Spalten und Rissen und ihre Form weisen auf ein Sublimationsprodukt hin. Unter dem Mikroskope zeigen die Fasern im diffusen Lichte nur matten Glanz; wird der Objektträger dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so leuchten die Faden auf, sind durchsichtig und seideglänzend.

Zur Analyse sammelte man die Ausbeute von mehreren Partien, reinigte die Fasern mechanisch von anhängenden Beimengungen, pulverte in der Achatschale, extrahierte mit Wasser und trocknete. Leider reichte die Menge nicht einmal zu einer C-Bestimmung aus, viel weniger zu einem erschöpfenden Studium des eigentümlichen Minerals.

1. Bestimmung des Si: 0.4251 g Substanz gaben nach dem Aufschließen mit NaKCO_3 0.3393 g $\text{SiO}_2 = 37.17\%$ Si.

2. Bestimmung des **Al**: Filtrat von 1, mit Ammoniak gefällt, gab 0.117 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14.56\%$ Al.

3. Bestimmung von **CaO**: Filtrat von 2, mit oxalsaurem Ammonia gefällt, gab 0.0052 g $\text{CaO} = 1.22\%$.

4. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 3, mit Natriumphosphat gefällt gab 0.0108 g $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2 = 0.91\%$ MgO.

Resultat:

Si	37.17%
Al	14.56%
CaO	1.22%
MgO	0.91%

Man kann geneigt werden, auf Grund dieser Zahlen auf das Vorliegen eines Aluminium-Silicium-Polykarbids zu schliessen (AlSi_2C_7), die Frage bleibt aber, nach wie vor, offen.

Die Zone F.

In dieser Zone finden sich die nicht, oder nur unwesentlich : gegriffenen Bestandteile der Ausgangsmaterialien. Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurde ein Durchschnittsmuster, erst im Stäbmörser, dann in der Achatschale zu einem äußerst feinen Pulver zerrieben. Man ermittelte zunächst den in Wasser löslichen Anteil dann im Rückstande den Gehalt an C und Asche.

1. Bestimmung des in Wasser löslichen Anteils:

2.8946 g Mehl wurden vollständig mit Wasser extrahiert und das Filtrat nebst Waschwassern in einer Schale zur Trockene verdampft und der Rückstand bei 115° getrocknet. Man erhielt 0.3238 g $= 11.19\%$ Salze.

2. Bestimmung des C:

Der bei der Behandlung von 1 als unlöslich zurückbleibende Rückstand wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 115° getrocknet und gewogen. Er wog 2.5703 g. Nach dem vollständigen Waschen im Platintiegel hinterblieb 1.6166 g. Der Gehalt an C beträgt demnach $0.9542 \text{ g} = 32.96\%$ C.

3. Bestimmung der Asche:

Der im Tiegel verbleibende Rückstand wog 1.6166 g $= 55.85\%$.

Resultat:

I. Wasserlöslicher Anteil	11.19%
II. Kohlenstoff	32.96%
III. Asche	55.85%

Analyse von I:

1. Bestimmung des **$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$** : Man löste 2.5316 g Substanz in Wasser unter Zusatz von etwas HCl auf, versetzte mit Br-Wasser u. s. w. fällte mit Ammoniak. Man erhielt 0.0195 g $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5 = 0.77\%$.

a) Bestimmung des **Fe_2O_3** : Der Tiegelrückstand von 1 wurde mit S geschmolzen, in HCl gelöst, mit Zitronensäure versetzt, mit Ammoniak, dann Schwefelammonium versetzt. Das FeS wurde in HCl gelöst, mit Br-Wasser behandelt, mit Ammoniak gefällt. Man erhielt 0.0180 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.71\%$.

b) Bestimmung der Phosphorsäure: 2.0323 g Salz wurden in Wasser gelöst. Daraus das Eisen, Aluminium und P_2O_5 gefällt unter Zusatz von etwas $CaCl_2$. Dann löste man in HCl, behandelte mit Zitronensäure und fällte mit Ammoniumphosphat. Man erhielt 0.0007 g P_2O_5 , $= 0.02\%$ P_2O_5 .

c) Bestimmung des Al_2O_3 : $0.77 - (0.71 + 0.02) = 0.04\%$ Al_2O_3 .

2. Bestimmung von CaO: Filtrat von 1, mit oxalsaurem Ammonium gefällt, ab 0.005 g CaO $= 0.19\%$ CaO.

3. Bestimmung von MgO: Filtrat von 2, mit Natriumphosphat gefällt, ab 0.0036 g P_2O_5 , $= 0.04\%$ MgO.

4. Bestimmung der SO_3 : 1.5652 g Salz wurden in Wasser gelöst und mit $BaCl_2$ gefällt. Man erhielt 0.1112 g $BaSO_4$ $= 2.43\%$ SO_3 .

Resultat:

Fe_2O_3	0.71%
Al_2O_3	0.04%
CaO	0.19%
MgO	0.04%
P_2O_5	0.02%
SO_3	2.43%
NaCl	96.57%

I besteht also im wesentlichen aus stark verunreinigtem Kochsalz.

Analyse von II:

Die Asche hat ein ziegelrotes Äußeres.

1. Bestimmung der SiO_2 : 0.7945 g Asche wurden mit 8.0 g Soda im Platintiegel aufgeschlossen u. s. w. Man erhielt 0.749 g SiO_2 $= 94.28\%$.

2. Bestimmung von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$: Filtrat von 1, mit Bromwasser ersetzt und mit Ammoniak gefällt, gab 0.0476 g $= 5.99\%$ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

a) Bestimmung des Eisens: Nach dem Schmelzen des Tiegelinhalts mit Soda und Trennen von Al_2O_3 und Fe_2O_3 mit Zitronensäure u. s. w. erhielt man 0.0139 g Fe_2O_3 $= 1.73\%$.

b) Bestimmung der Thonerde: $5.99 - 1.75 = 4.24\%$ Al_2O_3 .

Resultat:

SiO_2	94.28%
Al_2O_3	1.75%
Fe_2O_3	4.24%

Die Asche besteht aus Sandmehl und etwas kieselsaurem Eisenoxyd und Thonerdesilikat.

Unter Zugrundelegung obiger Resultate berechnet sich die Zusammensetzung des der Zone F entnommenen Musters, wie nachsteht:

Fe_2O_3	2.43%
Al_2O_3	0.97%
CaO	0.02%
SO_3	0.28%
NaCl	11.38%
C	32.85%
SiO_2	52.20%

Eine allzustarke Entmischung der Ausgangsmaterialien hat also jener Zone nicht stattgefunden.

Die Zone G.

G stellt die Rinde des Reaktionsballes dar. Dieselbe ist nur wenige Millimeter dick, im Innern grauschwarz, an der der Luft zugekehrten Seite rostbraun gefärbt. Pulvert man die Kruste, so erhält man ein röthlichgraues Pulver.

1. Bestimmung des in Wasser löslichen Theiles: 2.4379 g Pulver wurden mit Wasser extrahiert. Das Filtrat und die Waschwasser enthielten 0.9152 g = 37.54 % Salze.

2. Bestimmung der unlöslichen Theile: Beim Veraschen des Filterrückstandes verblieben 1.003 g = 41.14 %.

3. Bestimmung des Kohlenstoffes: $100 - (41.14 + 37.54) = 21.32\% \text{ C}$

Die Kruste besteht also im wesentlichen aus Kochsalz und Sand

Zusammensetzung:

Wasserlöslicher Teil	37.54 %
Kohlenstoff	21.32 %
Wasserunlöslicher Teil	41.14 %.

Der braune Ausfluß.

Der Ausfluß, welcher während der Reaktion stattfindet, erstarrt zumeist nach sehr kurzer Zeit und findet sich in Form braune Zapfen, nieren- oder traubenförmiger Gebilde an den Enden der Elektroden an den Wänden des Ofens und anderen Orten. Im Inneren sind diese Gebilde grünlichgelb gefärbt, außerhalb glänzend kastanienbraun.

Um die Zapfen von anhängenden Koksteilen u. s. w. zu befreien, löste man in Wasser, filtrirte und dampfte zur Trockne ein. Man erhielt ein zitronengelbgefärbtes Salz. Dasselbe wurde analysirt.

1. Bestimmung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: 1.4927 g Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Br behandelt und mit Ammoniak gefällt. Man erhielt 0.0164 g = 0.11 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

a) Bestimmung des Fe_2O_3 : Der Tiegelinhalt wurde mit Soda aufgeschlossen, dann löste man in HCl, versetzte mit Zitronensäure, übersättigte mit Ammoniak, fällte mit Schwefelammonium, löste das FeS in HCl u. s. w. Man erhielt 0.0149 g = 0.09 % Fe_2O_3 .

b) Bestimmung des Al_2O_3 : $0.11 - 0.09 = 0.02\% \text{ Al}_2\text{O}_3$.

2. Bestimmung des CaO : Filtrat von 1, mit oxalsaurem Ammonium gefällt, gab 0.0047 g = 0.31 % CaO .

3. Bestimmung des MgO : Filtrat von 2, mit Natriumphosphat gefällt u. s. w., gab 0.0051 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 = 0.12\% \text{ MgO}$.

4. Bestimmung der SO_3 : 2.174 g Salz gaben, mit BaCl_2 gefällt, 0.000 $\text{BaSO}_4 = 0.01\% \text{ SO}_3$.

Resultat:

Fe_2O_3	0.09%
Al_2O_3	0.02%
CaO	0.31%
MgO	0.12%
SO_3	0.01%
NaCl	99.45%

Der braune Ausfluß besteht also aus Kochsalz. Merkwürdig ist, daß so wenig Eisen (wahrscheinlich in Form von Fe_2Cl_6) das Salz so intensiv gelb, bezw. an der Oberfläche so intensiv braun zu färben im stande ist.

Die weißen Dämpfe.

Die weißen Dämpfe, welche im Stadium der heftigsten Reaktion entstehen und mit anderen Gasen entweichen, setzen sich an den kälteren Teilen des Ofens, an den aus dem Ofen hervorragenden Elektroden und anderen Orten in Form eines blendend weißen Mehles, das an manchen Stellen infolge großer Hitze zu pilzförmigen oder blumenkohlartigen Gebilden zusammensintert, ab. Sammelt man diese Absätze und Blüten und reinigt man dieselben durch Auflösen in Wasser, Filtrieren und Abdampfen, so erhält man ein blendend weißes Salz, das sich als Kochsalz entpuppte.

1. Bestimmung des Cl: 0.3649 g Substanz gaben, mit AgNO_3 gefällt, 0.8801 g $\text{AgCl} = 59.66\%$ Cl.

2. Bestimmung des Na: 0.8307 g Substanz gaben, mit SO_4H_2 behandelt, 1.0009 g $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 39.03\%$ Na.

Resultate:

	Gefunden:	Berechnet:
Na	39.03%	39.66%
Cl	59.66%	60.34%

Die Gase.

Die bei der Reaktion entweichenden Gase bestehen aus Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen. Die Analyse wurde mit dem ORSAT-FISCHERSchen Apparate ausgeführt. Das Auffangen der Gase geschah, wie folgt:

Man setzte einen 10 l haltenden Thoncylinder, der in der Nähe des Bodens angebohrt und mit einer Gasentbindungsröhre versehen war, auf den oberen Teil des Ofens, dicht und unter Abschlufs der Luft, auf. Nachdem man annehmen konnte, daß alle Luft durch die Reaktionsgase ausgetrieben war, wurde die Gasentbindungsröhre mit dem Apparate verbunden und letzterer mit Gas gefüllt.

Bestimmungen, zu Beginn, während und am Ende der Reaktion ausgeführt, ergaben folgende Werte:

I. Analyse (Gas, gesammelt eine Stunde nach Beginn der Reaktion):

CO ₂	2.00%
O	0.6 %
CO	81.4 %
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	16.0 %.

II. Analyse (Gas, gesammelt nach weiteren 2 Stunden):

CO ₂	0.6%
O	0.2%
CO	74.2%
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	25.0 %.

III. Analyse (Gas, gesammelt nach weiteren 2 Stunden):

CO ₂	0.6%
O	0.0%
CO	84.4%
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	15.0 %.

IV. Analyse (Gas, gesammelt nach einer weiteren Stunde — am Ende der Reaktion):

CO ₂	0.4%
O	0.0%
CO	94.6%
Kohlenwasserstoffe, Stickstoff	5.0 %.

Die Reduktion der Kieselsäure durch Kohlenstoff geht also nach folgender Gleichung vor sich:



Auch durch Erhitzen einer Mischung von kieselsaurer Thonerde, Kohle und Sand ist das krystallisierte Siliciumkarbid dargestellt worden. Die Thonerde beeinflusst dabei den Verlauf des Prozesses im allgemeinen nicht. Die aus Thonerde-Silikat erhaltbaren Siliciumkohlenstoffkrystalle sind farblos bis bläulichweiß und ist an ihnen eine bestimmte Form nicht erkennbar. NIKOLA TESLA¹ hat diese Krystalle zur Transmutation elektrischer Wellen in Lichtwellen benutzt und seiner neuen Lampe zu Grunde gelegt.

Der durch Erhitzen einer Thon- Salz- Kohlemischung im elektrischen Ofen bereitete Karborundum wurde in derselben Weise gewonnen, gereinigt und analysiert, wie früher ausführlich beschrieben wurde.

¹ Journ. of the Proceedings of the Institution of electrical Engineers 21, 97, 3. Febr. 1892.

Analysenbefund.

1. Bestimmung des **C**: 0.3190 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.3520 g Kohlensäure = 30.09% C.¹

2. Bestimmung des **Si**: 0.293 g Substanz gaben 0.3805 g SiO₂ = 60.51% Si.

3. Bestimmung der **Al₂O₃**: Filtrat von 2 gab 0.0140 g Al₂O₃ = 4.78% Al₂O₃.

4. Bestimmung des **CaO**: Mutterlauge von 3 gab 0.0005 g = 0.17% CaO.

5. Bestimmung des **MgO**: Filtrat von 4 gab, mit Natriumphosphat gefällt u. s. w., 0.015 g Mg₂P₂O₇ = 0.18% MgO.

Resultat:

C	30.09%, bzw. 34.36%
Si	60.51%
Al ₂ O ₃	4.78%
CaO	0.17%
MgO	0.18% .

Die Krystalle bestanden also wesentlich aus SiC.

Chicago (Ill.) im Juni 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1893.

¹ Wahrscheinlich enthält die Substanz mehr C und war das zur Analyse verwendete Pulver nicht fein genug, kein Fünfminutenpulver.

Über die Verarbeitung von Osmiumrückständen.

Von

Dr. WL. GULEWITSCH.

Med.-chemisches Laboratorium zu Moskau.

Bekanntlich hat die Überosmiumsäure eine sehr ausgebreitete Anwendung in der histologischen Technik, und in histologischen Laboratorien bleiben große Vorräte von Osmiumresten zurück, welche wieder zu verarbeiten wegen des hohen Preises der Osmiumpräparate sehr wünschenswert ist. Da über die Verarbeitung dieser Rückstände meines Wissens weder in der histologischen noch chemischen Literatur eingehende Angaben vorliegen, und histologische Anstalten sich gerade an chemische Laboratorien mit der Bitte um Verarbeitung solcher Osmiumreste voraussichtlich mehr und mehr wenden, so möchte ich das Verfahren, welches ich bei der Verarbeitung derartiger Rückstände benutzte, mitteilen. Auch ist den hierbei gemachten Beobachtungen, zumal in Bezug auf die Gewinnung der Überosmiumsäure aus Rückständen, im allgemeinen vielleicht einiges Interesse abzugewinnen.

Die Osmiumreste, welche bei den histologischen Arbeiten angesammelt werden, können in zwei Gruppen geteilt werden: die mehr und die minder reinen. Jene werden durch Reduktion der Lösungen der Überosmiumsäure, welche von den behandelten Objekten abfiltriert sind, mittelst Zink und Salzsäure gewonnen; sie bilden ein schwarzes, schweres Pulver. Die zweite Gruppe der Reste (die der minder reinen), die auf den Filtern sich bei der Filtration der Lösungen von Überosmiumsäure ansammelte, enthält außer dem reduzierten Osmium noch bedeutende Mengen organischer Substanzen, sogar Stückchen der Gewebe; diese Reste bildeten eine schmierige, bläulich schwarze Masse, die beim Trocknen sich stark zusammenzog.

Die Verarbeitung der Osmiumreste, welche der ersten Gruppe zugehören, d. h. mit Zink reduziert sind, ist sehr einfach. Man filtriert den Niederschlag von metallischem Osmium ab, wäscht ihn sorgfältig, zuerst mit verdünnter Salzsäure, bis das Zink vollständig

entfernt ist, dann mit Wasser, Alkohol und Äther; dann trocknet man das Filter mit dem Niederschlag bei mäßiger Temperatur, weil schon bei einer Temperatur unter 100° zuweilen Oxydation des Osmiums eintritt, was leicht an dem sich entwickelnden Geruch von Überosmiumsäure zu bemerken ist. Das getrocknete Osmiumpulver bringt man in ein trockenes Glasrohr, dessen Ende wie bei Rohren für Elementaranalyse ausgezogen ist und mit einem Trockenapparate und einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer in Verbindung steht. Der für das Pulver bestimmte Teil des Rohres ist vom übrigen Rohre durch eine Verengung, in der sich ein Asbestpfropfen befindet, getrennt; jenseits der Verengung befindet sich der Teil, welcher zum Ansammeln der Überosmiumsäure dient, U-förmig gebogen und am Ende in ein langes, enges Röhrchen ausgezogen ist, das bis zum Boden eines Kolbens gesenkt ist; die U-förmige Biegung und den Kolben setzt man in eine Kältemischung. Man führt Osmium in Überosmiumsäure mittelst Erwärmen im Strome von ganz trockenem Sauerstoff über; das Rohr ist schwach zu erwärmen, und der Sauerstoffstrom muß sehr langsam gehen, weil das Osmiumpulver sich sonst plötzlich entzündet und ein Verlust infolge der Verflüchtigung von Überosmiumsäure eintritt, die zu erkalten keine Zeit hat. Deswegen ist es zu empfehlen, das Osmiumpulver im Rohr in dünner Schicht zu verteilen, die Erwärmung von einem Ende an zu beginnen und nach und nach weiter damit vorzugehen. Hinter dem Asbestpfropfen sammelt sich die Überosmiumsäure, zum Teil in langen nadelförmigen Krystallen, häufiger aber als krystallinische halbgeschmolzene Masse an. Wenn die Operation richtig vor sich geht, dann gelangt in den Kolben gar keine Überosmiumsäure, sie bleibt fast vollständig im Rohre zurück. Dennoch hat das entweichende Gas einen ziemlich starken Geruch nach dieser Säure. Um nichts davon zu verlieren, kann man die Vorlage mit einer Kalilauge enthaltenden Flasche verbinden. Da die Gegenwart von Staub und überhaupt von organischen Substanzen leicht die Reduktion von Überosmiumsäure hervorrufen kann, so muß man den Eintritt derselben in den Apparat sorgfältig verhüten.

Hat man mit Osmiumresten, welche eine bedeutende Menge organischer Substanzen enthalten, zu thun, so ist es unvermeidlich, die Reste anfangs mit Königswasser zu bearbeiten; auf 1 Gewichtsteil Reste nahm ich ca. 10 Teile Säure; man bedient sich einer abulierten Retorte, die mit einem gut abgekühlten Kolben verbunden ist. Die Mischung erwärmt sich und schäumt kräftig. Läfst

die Reaktion nach, so erwärmt man vorsichtig und destilliert etwa $\frac{2}{3}$ ab; das Übergegangene destilliert man nochmals auf $\frac{2}{3}$, und das neue Destillat reduziert man mittelst Zink. Den erhaltenen Niederschlag von metallischem Osmium sammelt man auf dem Filter wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther und verbrennt das Osmium im Sauerstoffstrome, wie oben mitgeteilt. Bei der Reduktion muß man eine große Menge Zinks hinzufügen und die Mischung erwärmen damit eine stürmische Reaktion stattfindet; dann scheidet sich Osmium als grobes, leicht abfiltrierbares Pulver ab. Im anderen Falle erhält man eine fast schwarze Flüssigkeit, die das fein verteilte Metall suspendiert enthält, so daß dasselbe durch das Filter geht. Bei der Gewinnung von Überosmiumsäure aus den Erzen mittelst Königswassers destilliert man $\frac{1}{3}$, sogar $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit ab; doch habe ich mich überzeugt, daß, wenn man bei der Verarbeitung der Osmiumreste von den histologischen Arbeiten sogar $\frac{2}{3}$ abdestilliert, in der Retorte eine gewisse Menge der Überosmiumsäure immer zurückgehalten wird, so daß die Destillationsrückstände noch aufzubewahren sind. Noch auf einen Umstand glaube ich aufmerksam machen zu müssen: gewöhnlich erhält man im Anfang der Destillation die Überosmiumsäure als einen krystallinischen Anlauf und ein Pulver, die sich später lösen; zuweilen aber gehen die ersten Teile als schwere, ölige Tropfen über. Daß hier wirklich Überosmiumsäure enthalten ist, zeigt die bedeutende Menge von metallischem Osmium, welches daraus nach Auswaschen mit Wasser (die Überosmiumsäure löst sich bekanntlich ziemlich langsam in Wasser) mittelst Reduktion erhalten wird. In solcher Form erhält man vielleicht die Überosmiumsäure in der Mischung mit organischen Stoffen, die immer mehr oder minder in das Destillat übergehen; auch kam es sogar vor, daß sich der Rückstand einer zweimaligen Destillation in eine krystallinische Masse von langen Nadeln (wahrscheinlich eines Nitrokörpers) verwandelte.

Die beschriebenen Verfahren zum Verarbeiten der Osmiumreste sind ihrer Einfachheit wegen leicht durchführbar. Wenigstens werden im hiesigen histologischen Laboratorium die Osmiumreste schon auf die beschriebene Weise verarbeitet, und ich wollte durch meine Mitteilung auch die übrigen Laboratorien auf diese bequeme Verarbeitung von Resten der so kostbaren Materialien, wie die Überosmiumsäure, aufmerksam machen.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1893.

Über Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallkarbonaten.

Von

HEINRICH GOLDSCHMIDT und KYRIAKOS L. SYNGROS.

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß eine wässrige Lösung von Zinkchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat beim Versetzen mit einer zur Neutralisation des gesamten Chlors ausreichenden Menge Sodalösung keinen Niederschlag von Zinkkarbonat ausscheidet, sondern klar bleibt. Erst wenn ein Luft- oder Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit durchgeleitet wird, entsteht eine weiße Fällung. Dieser Niederschlag enthält außer Zink und Kohlensäure auch Hydroxylamin. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze, während Cadmiumchlorid sich etwas abweichend verhielt. Im folgenden geben wir eine Beschreibung unserer Versuche.

1. Zink.

5 g Chlorzink und 10 g salzsaures Hydroxylamin wurden in Wasser gelöst, worauf die äquivalente Menge Sodalösung hinzugefügt wurde. Als durch die klar gebliebene Flüssigkeit ein Luftstrom durchgeleitet wurde, schied sich, wie schon oben erwähnt, ein weißer Niederschlag aus. Eine Reihe von Analysen, die mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden, gaben Resultate, die angenähert auf die Formel $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$ stimmten.

Gefunden im Mittel: Berechnet für $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$:		
Zn	34.78	34.03 %
CO_2 -	23.61	23.04 %
H	3.34	3.14 %
N	13.63	14.66 %

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, scheint hier ein Gemenge der Verbindung $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$ mit etwas Zinkkarbonat vorzuliegen, da der Gehalt an Zink und Kohlensäure stets zu hoch, der Stickstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde. Es gelang jedoch, die Doppelverbindung in reinerem Zustande zu erhalten, wenn das Durchleiten von Luft, wenn die ersten Partien des Niederschlages ausgefallen waren, unterbrochen und der Niederschlag durch Filtration entfernt

wurde. Wenn dann von neuem Luft durchgeleitet wurde, fiel ein weiße Substanz aus, deren Analyse besser auf das Bihydroxylamin zinkkarbonat stimmende Werte ergab.

I. 0.183 g gaben beim Glühen 0.0789 g Zinkoxyd.

II. 0.1822 g gaben 0.0766 g Zinkoxyd.

III. 0.1917 g gaben bei der Verbrennung 0.0433 g Kohlensäure, 0.0581 Wasser und 0.0809 g Zinkoxyd.

IV. 0.1665 g gaben 0.039 g Kohlensäure und 0.0492 g Wasser.

V. 0.781 g verloren beim Behandeln mit Schwefelsäure im BUNSENSCHE Apparate zur Kohlensäurebestimmung 0.1833 g Kohlensäure.

VI. 0.3018 g verloren, in gleicher Weise behandelt, 0.0702 g Kohlensäure

VII. 0.1486 g gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 714 mm Druck

VIII. 0.1496 g gaben 19.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 716 mm Druck

IX. 0.1126 g gaben 14 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 720 mm Druck

X. 0.1116 g gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 717 mm Druck

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Zn	33.63	33.74	33.86	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	23.10	23.42	23.48	23.26	—	—	—	—
H	—	—	3.41	3.49	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	14.14	14.20	14.27	14.1

Gefunden im Mittel: Berechnet für $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$:

Zn	33.74	34.03%
CO ₂	23.31	23.04%
H	3.45	3.14%
N	14.18	14.66%

Das Bihydroxylaminzinkkarbonat ist ein in Wasser unlösliche schneeweißes, mikrokristallinisches Pulver. Wird in die Suspension desselben in Wasser Kohlensäure eingeleitet, so geht es nach und nach in Lösung. Wird in die kohlensäurehaltige Flüssigkeit Luft eingeleitet, so entsteht abermals ein Niederschlag, der aber bedeutend weniger Stickstoff enthält, als der ursprüngliche Körper. Gefunden wurden nur 7.15%, statt 14.66. Von Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure wird die Doppelverbindung unter Kohlensäureentwicklung gelöst; die Lösung enthält die entsprechenden Zink- und Hydroxylaminsalze.

Um das Bihydroxylaminzinkkarbonat besser zu charakterisieren wurde sein spezifisches Gewicht bestimmt. Die Bestimmung erfolgte im Pyknometer in Benzol. Das spezifische Gewicht des angewandten Benzols wurde bei 18°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur zu 0.88234 gefunden. Zwei Bestimmungen des spezifischen Gewichtes des Körpers $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$ wurden bei 18° ausgeführt. Die angewandte Substanz war vorher analysiert.

I. Gewicht der Substanz	3.4273 g
Gewicht des verdrängten Benzols	1.2093 g

II. Gewicht der Substanz	5.6278 g
Gewicht des verdrängten Benzols	1.9810 g
	I II
Spez. Gew.	2.50 2.50

Mittelst dieser Zahlen und des schon bekannten Wertes des spezifischen Gewichtes des Zinkkarbonates (4.42) wurde das Molekularvolumen des Hydroxylamins in der Doppelverbindung berechnet.

$$\text{Molekularvolumen von } \text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3 = \frac{191}{2.5} = 76.4$$

$$\text{Molekularvolumen von } \text{ZnCO}_3 = \frac{125}{4.42} = 28.3$$

$$\text{Molekularvolumen von } 2\text{NH}_3\text{O} = 48.1$$

$$\text{Molekularvolumen von } \text{NH}_3\text{O} = 24.05$$

Nach Ausführung dieser Bestimmungen, welche im Wintersemester 1891/92 ausgeführt wurden, hat LOBBY DE BRUIJN¹ eine Arbeit über das freie Hydroxylamin veröffentlicht, in welcher er das spezifische Gewicht desselben im festen Zustande zu 1.35 angiebt. Aus dem von uns gefundenen Molekularvolumen berechnet sich das spezifische Gewicht des festen Hydroxylamins zu 1.37.

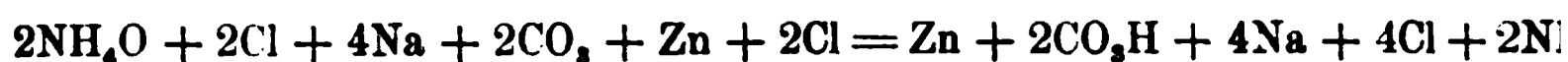
Kryoskopische Versuche über die Bildung des Bihydroxylaminzinkkarbonats.

Die Ausscheidung des Bihydroxylaminzinkkarbonats aus der Lösung von Zinksalz, salzsaurem Hydroxylamin und Soda durch Einleiten eines Luftstromes ist jedenfalls so zu erklären, daß die Luft Kohlensäure austreibt. Eine Oxydationswirkung ist ausgeschlossen, denn der Niederschlag scheidet sich ebensoschnell und von derselben Beschaffenheit aus, wenn man die Luft durch Wasserstoffgas ersetzt. Man könnte nun annehmen, in der ursprünglichen Lösung sei das Zink durch die Kohlensäure als Bikarbonat in Lösung neben Kochsalz und freiem Hydroxylamin. Wenn ein Teil der Kohlensäure ausgetrieben wird, verbinde sich das entstehende Zinkmonokarbonat mit dem Hydroxylamin zu $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$.

Andererseits wäre es aber denkbar, daß das Zink schon in der Lösung mit Hydroxylamin verbunden sei. Man hätte dann in der Lösung Ionen $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2$ anzunehmen. Welcher Vorgang sich nun bei der Reaktion von Chlorzink, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässriger Lösung abspielt, oder auch, ob beide Prozesse nebeneinander verlaufen, läßt sich auf kryoskopischem Wege entscheiden, wie aus folgender Überlegung hervorgeht:

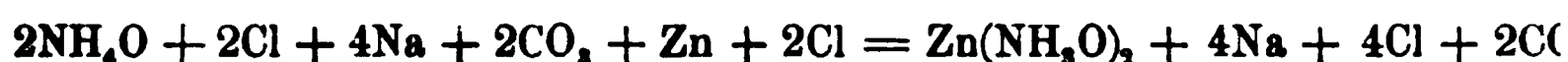
¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 15, Ref. 684.

Ist das Zink lediglich als Zinkbikarbonat in Lösung, so n der Prozess nach folgender Gleichung verlaufen:



Wenn man also in einer Lösung von 2 Mol. Hydroxylam chlorhydrat und 2 Mol. Soda (zusammen 10 Jonen) 1 Mol. Zi chlorid einträgt, so erhält man 13 Jonen. Da das Zinkchlorid verdünnter wässriger Lösung grossenteils in 3 Jonen dissoziiert so wird es in der Hydroxylaminsodalösung ungefähr diese Gefrierpunktserniedrigung bewirken, wie in einer gleichen Me reinen Wassers.

Wenn aber Zink und Hydroxylamin schon in der Lösung e Verbindung eingehen, so liegen die Verhältnisse anders. Die Reakt ist dann durch folgende Gleichung auszudrücken:



Durch das Lösen von Chlorzink in der Hydroxylaminsodalös wird die ursprüngliche Zahl der Jonen (10) nur auf 11, statt auf erhöht. Das Chlorzink wird also nur den dritten Teil der Gefrierpund erniedrigung bewirken, die es in der gleichen Menge reinen Wass hervorbringt.

Um die Prüfung dieser Verhältnisse auf kryoskopischem W zu ermöglichen, war es zunächst angezeigt, die Dissoziation der diesen Versuchen zur Anwendung kommenden Substanzen zu prüf Daher wurden die Gefrierpunktsdepressionen festgestellt, welche s saures Hydroxylamin, Soda und Zinkacetat in Wasser bewirk Letzteres Salz wurde an Stelle von Zinkchlorid verwendet, da nicht hygroskopisch ist und sich in Wasser klar löst. Die oben sprprochenen Gleichungen werden dadurch nur insofern verändert, man an Stelle von 2Cl $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ einzusetzen hat. Auch die I soziation des Natriumbikarbonats wurde untersucht, um, was übrig von vornherein wahrscheinlich war, nachzuweisen, daß in Lösung primärer Karbonate der Rest CO_2H als ein Jon und nicht etwa spalten in CO_2 und H funktioniert. Sämtliche Gefrierpunk bestimmungen wurden mit dem BECKMANNSchen Apparate a geführt.

Salzsaures Hydroxylamin.

Zur Verwendung kam ein Präparat, das aus dem käuflich salzsauren Hydroxylamin durch mehrmaliges Umkrystallisieren g wonnen war.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
0.0866	0.433	0.228	36.1
0.2487	1.244	0.635	37.2
0.4449	2.225	1.112	38.0
0.7057	3.529	1.750	38.3

Berechnetes Molekulargewicht = 69.5

Das salzsaure Hydroxylamin ist demnach in wässriger Lösung zum größten Teil in die Ionen NH_4O und Cl gespalten.

Natriumkarbonat.

Die Soda war aus reinem Natriumkarbonat durch schwaches Glühen bereitet.

Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
0.2090	1.045	0.449	44.2
0.3927	1.964	0.802	46.5
0.5538	2.769	1.083	48.6

Berechnetes Molekulargewicht = 106.

Die Soda zeigt einen Dissoziationsgrad analog dem Natriumsulfat; in verdünnter Lösung ist sie zum Teil wenigstens in 2 Ionen Natrium und 1 Ion CO_3 gespalten.

Zinkacetat.

Das Zinkacetat besitzt die Formel $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Das zu unseren Versuchen verwandte Präparat war durch eine Analyse als rein erkannt.

0.2249 g gaben 0.0773 g Zinkoxyd.

Gefunden: Berechnet für $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:

Zn

27.58

27.48 %

Bei der Berechnung der Konzentration wurde das Gewicht des wasserfreien Salzes genommen. Das Gewicht des Krystallwassers wurde zu 20 g zuaddiert. In gleicher Weise wurde auch im folgenden bei der Berechnung von wasserhaltigen Salzen verfahren.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreie Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
0.1912	0.1476	0.736	0.219	63.9
0.2942	0.2272	1.132	0.316	68.1
0.4248	0.3280	1.632	0.431	71.9
0.5706	0.4406	2.238	0.561	74.1

Berechnetes Molekulargewicht des wasserfreien Salzes = 183.

Das Zinkacetat ist demnach in stark verdünnter Lösung fast vollständig in drei Teile gespalten.

Natriumbikarbonat.

Um ein ganz reines Präparat zu erhalten, wurde käuflich Natriumkarbonat mit Wasser zu einem Brei angerührt und die Mischung tagelang der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt. Dann wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Salz auf Thonplatten getrocknet.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
0.1970	0.985	0.420	44.6
0.3066	1.533	0.652	44.7
0.5706	2.853	1.133	47.8
1.1720	5.860	2.110	52.8

Berechnetes Molekulargewicht = 84.

Das Natriumbikarbonat ist also in wässriger Lösung zum großen Teil in Na und CO_2H dissoziiert.

Unsere Versuche über das kryoskopische Verhalten der wässrigen Lösung von Soda, salzsaurem Hydroxylamin und Zinkacetat haben wir in der Weise ausgeführt: Zunächst wurde im BECKMANN'schen Apparat in 20 ccm Wasser die Soda gelöst, da dieser Körper sich am langsamsten auflöste. Nun wurde zunächst zur Kontrolle der Gefrierpunkt bestimmt, worauf in die kalt gehaltene Lösung ein salzsaures Hydroxylamin eingetragen wurde. Die Lösung erfolgt leicht und ohne Kohlensäureentwicklung. In verdünnter Lösung können demnach Soda und salzsaures Hydroxylamin nebeneinander existieren ohne Kohlensäure zu entwickeln. Dies geht auch aus den Gefrierpunktdepressionen hervor, die jedesmal nach dem Eintragen des Hydroxylaminsalzes bestimmt wurden. Dann wurde das Zinkacetat zugefi-

wobei auf starke Abkühlung zu achten ist. Auch darf nicht zu stark gerührt werden, da dadurch Luft durch die Flüssigkeit getrieben würde, was einen Verlust an Kohlensäure und Ausscheidung eines Niederschlages zur Folge hätte. Die Menge des Zinkacetats wurde so gewählt, daß sie höchstens der Hälfte der angewandten Soda äquivalent war.

I. Versuch Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na_2CO_3	0.2330	1.165	0.499	44.7
NH_4OCl	0.3954	1.977	0.972	38.6
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.2304	—	—	—
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0.1779	0.887	0.137	128.0

II. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na_2CO_3	0.2558	1.279	0.545	44.6
NH_4OCl	0.3477	1.739	0.820	40.3
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.1895	—	—	—
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0.1463	0.730	0.108	128.4

Wenn in der Lösung keine Vereinigung von Zink und Hydroxylamin stattfinden würde, so müßte nach der oben gegebenen Darstellung das Eintragen von Zinkacetat eine Depression des Gefrierpunktes hervorbringen, aus der sich das Molekulargewicht zu ca. 61 berechnen würde. Unter der Annahme, daß sich das gesamte Zink mit je 2 Mol. Hydroxylamin vereinigt, dürfte die Gefrierpunkts-erniedrigung nur den dritten Teil betragen, wodurch sich das Molekulargewicht zu ca. 183 ergeben müßte. Unsere Versuche haben nun zwar nicht diese Zahl ergeben, wohl aber 123 und 128.4, also Werte, die ungefähr in der Mitte liegen. Dadurch ist nachgewiesen, daß in der Lösung Ionen von der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{O})_2$ entstanden sind. Ein Teil des Zinks ist offenbar der Vereinigung mit Hydroxylamin entgangen. Daß Metalle bei Gegenwart von Kohlensäure und Hydroxylamin auch ohne Verbindung mit letzterem in Lösung bleiben können, geht aus den weiter unten zu besprechenden Versuchen mit Manganchlorür hervor.

Bei einem großen Überschufs von Soda und Hydroxylaminchlorhydrat, wie er bei den Versuchen zur Darstellung des Bi-

hydroxylaminzinkkarbonats zur Verwendung kam, wird die Menge der Komplexe $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2$ jedenfalls stark zunehmen; sinkt die Menge des Hydroxylamins, so wird desto mehr freies Zink vorhanden sein. Dafür spricht die schon oben erwähnte Beobachtung, daß aus der durch wässrige Kohlensäure bewirkten Auflösung von Bihydroxylaminzinkkarbonat, in welcher auf ein Zinkatom 2 Mol. Hydroxylamin enthalten sind, der ursprüngliche Körper nicht rein, sondern stark mit Zinkkarbonat vermengt ausfällt.

Bei unseren kryoskopischen Versuchen waren die Verhältnisse der reagierenden Substanzen so gewählt, daß stets ein Überschuss von Hydroxylamin und Kohlensäure vorherrschte. Die Bedingungen, welche zu der Darstellung des Bihydroxylaminzinkkarbonats notwendig sind, waren also ziemlich eingehalten. Dafür spricht auch eine Analyse, die wir mit dem aus der bei Versuch II erhaltenen Lösung durch Einleiten von Luft ausgeschiedenen Niederschlage vornahmen. Derselbe enthielt 13.72% Stickstoff, während dem Bihydroxylaminzinkkarbonat 14.66% entsprechen.

2. Eisen.

Wenn man zu einer Lösung von Eisenchlorür und überschüssigem salzsauren Hydroxylamin eine Sodalösung hinzufügt, so bleibt anfangs die Farbe der Flüssigkeit unverändert. Bei Mehrzusatz von Soda tritt plötzlich eine tief dunkelrote Färbung ein, ähnlich derjenigen, welche Ferrisalze mit Rhodanaten geben. Wird durch die gefärbte Lösung ein Wasserstoffstrom geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Wird dieser schnell abfiltriert und gewaschen, so erweist er sich eisenoxydul-, hydroxylamin- und kohlensäurehaltig. Es gelang uns nicht, den Körper in trockenem Zustande zu erhalten, da er sich beim Trocknen, auch wenn es in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde, schnell veränderte. Das Endprodukt war stets Eisenoxydhydrat.

Es war aber doch möglich, auf kryoskopischem Wege Aufschluß über die Natur der dunkelroten Lösung zu erhalten. Daß man es nicht mit einem gewöhnlichen Eisenoxydulsalze zu thun hatte, war schon der Farbe wegen nicht anzunehmen. Vielmehr war es wahrscheinlich, daß in der Lösung Ionen $\text{Fe}(\text{NH}_3\text{O})_2$ enthalten waren, analog wie in den oben beschriebenen Zinklösungen. Dies ging auch aus unseren Versuchen hervor.

Zunächst waren die Gefrierpunktsdepressionen zu bestimmen, die Eisenchlorür in Wasser hervorbringt. Zur Verwendung kam ein

Eisenchlorür, das mit dem käuflichen Präparat durch Umkrystallisieren bereitet war. Die abgesaugte Krystallmasse wurde zwischen Filtrierpapier abgepresst und im Kohlensäurestrom bei einer Temperatur von 30—40° getrocknet. Folgende Resultate wurden beim Lösen des Salzes $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in Wasser erhalten.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreies Salz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
0.0612	0.0410	0.205	0.088	44.3
0.2926	0.1867	0.928	0.374	47.1
0.4998	0.3190	1.531	0.609	49.3
0.6336	0.4044	1.999	0.788	48.2

Berechnetes Molekulargewicht für $\text{FeCl}_2 = 127$.

Nun wurden successive Soda, Hydroxylaminchlorhydrat und Eisenchlorür im BECKMANNschen Apparat gelöst und die Gefrierpunktsdepressionen bestimmt, die jedes Salz hervorbrachte. Bei diesen Versuchen war ganz besonders darauf zu achten, daß die Flüssigkeit beim Lösen des Eisensalzes kalt gehalten und zu starkes Rühren vermieden wurde. Auch beim Einhalten dieser Bedingungen trübte sich die Lösung schnell, so daß nur eine einmalige Bestimmung des Gefrierpunktes möglich war.

I. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na_2CO_3	0.1849	0.925	0.418	42.1
NH_4OCl	0.3497	1.749	0.880	37.8
$\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.0753	—	—	—
FeCl_2	0.0481	0.240	0.051	89.5

II. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na_2CO_3	0.2137	1.069	0.466	43.6
NH_4OCl	0.3739	1.870	0.940	37.8
$\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.1772	—	—	—
FeCl_2	0.1131	0.564	0.132	81.2

Die Versuche haben also ergeben, daß beim Auflösen von Eisenchlorür in der Hydroxylamin-Sodalösung nicht mehr die ungefähr

dem dritten Teile des Molekulargewichtes entsprechende Depression hervorgebracht wird, sondern nur ungefähr die Hälfte derselben. Dies sind aber dieselben Verhältnisse, wie sie bei den Versuchen mit Zinkacetat beobachtet wurden. Man hat daher anzunehmen, daß wenigstens ein Teil des in der dunkelroten Lösung enthaltenen Eisens mit Hydroxylamin zu den Komplexen $\text{Fe}(\text{NH}_3\text{O})_2$ zusammengetreten ist, welche die Ursache der Rotfärbung sind. Der aus diesen Lösungen beim Durchleiten von Wasserstoff ausfallende dunkle Niederschlag wird aller Wahrscheinlichkeit nach Bihydroxylaminferrokarbonat $\text{Fe}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$ sein.

Die Fähigkeit des Hydroxylamins, bei Gegenwart von Soda und Ferrosalzen eine rote Verbindung zu liefern, kann mit Vorteil seiner Erkennung verwendet werden.

3. Mangan.

Zu einer Lösung von Manganchlorür (1 Mol.) und salzsaurer Hydroxylamin (6 Mol.) wurde eine Lösung von 4 Mol. Soda zugesetzt. Von einem geringen Niederschlage, der sich ausschied, wurde abfiltriert, worauf ein Luftstrom durch die Mischung geleitet wurde. Bald begann die Ausscheidung eines fast weißen Niederschlages. Dieser wurde abgesaugt, gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. So wurde ein schwach grau gefärbtes Pulver erhalten. Dasselbe enthielt Manganoxydul, Kohlensäure und Hydroxylamin. Derselbe Körper bildete sich, wenn wir die Ausscheidung des Niederschlages durch einen Wasserstoffstrom bewirkten. Die quantitativen Analysen wurden mit Präparaten von drei Darstellungen vorgenommen, von welchen zwei unter Anwendung von Luft, eine unter Anwendung von Wasserstoff ausgeführt wurde. Es zeigte sich, daß das Produkt eine kompliziertere Zusammensetzung besaß, als die aus Zink- und Eisensalzen gewonnenen Verbindungen. Die Analysen stimmten mit der Formel $4\text{MnCO}_3, 3\text{NH}_3\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$.

I. 0.1848 g gaben beim Glühen bis zu konstantem Gewicht 0.0944 g Mn_2O_3 .

II. 0.1785 g gaben 0.0917 g Mn_2O_4 .

III. 0.1632 g gaben bei der Verbrennung 0.0483 g Kohlensäure, 0.0356 g Wasser und 0.0827 g Mn_2O_4 .

IV. 0.1898 g gaben 0.0558 g Kohlensäure und 0.0454 g Wasser.

V. 0.5354 g verloren beim Behandeln mit Schwefelsäure im Bunsenschen Apparat 0.1556 g Kohlensäure.

VI. 0.1499 g gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 724 mm Druck.

VII. 0.1555 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 722 mm Druck.

VIII. 0.1518 g gaben 9.9 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 712 mm Druck.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Mn	36.81	37.01	36.39	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	29.59	29.39	29.11	—	—	—
H	—	—	2.42	2.65	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	6.97	6.98	7.16

Gefunden im Mittel:

Berechnet für $4\text{MnCO}_3, 3\text{NH}_3\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$:

Mn	36.74	36.96 %
CO ₂	29.36	29.58 %
H	2.54	2.18 %
N	7.02	7.06 %

Beim Behandeln mit Säuren löst sich der Körper unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Manganoxydul- und Hydroxylaminsalzen.

Kryoskopische Versuche über die Einwirkung einer Hydroxylaminsodalösung auf Manganchlorür.

In ähnlicher Weise, wie bei der Zink- und der Eisenverbindung, wurde untersucht, ob beim Vermengen einer Manganchlorürlösung mit einer Hydroxylaminsodalösung die Bildung komplexer Moleküle stattfindet. Dazu war es nötig, die Gefrierpunktsdepressionen festzustellen, welche Manganchlorür in Wasser hervorbringt. Das zur Untersuchung verwendete Präparat war aus käuflichem Manganchlorür durch Umkrystallisieren bereitet. Dasselbe besitzt bekanntlich eine der Formel $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreies Salz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
0.3345	0.2129	1.059	0.422	47.7
0.4539	0.2888	1.428	0.562	48.3
0.6117	0.3893	1.927	0.750	48.8

Berechnet für $\text{MnCl}_2 = 126$.

Wenn man das 4 Mol. Wasser enthaltende Manganchlorür längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen läßt, so verliert es 2 Mol. Krystallwasser und geht in ein gleichfalls blaßrosenrotes Salz von der Formel $\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ über. Dies wurde durch die Analyse festgestellt.

I. 0.2022 g wurden in wässriger Lösung mit Soda in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wurde bis zu konstantem Gewicht geglüht. Erhalten wurden 0.0951 g Mn_2O_3 .

II. 0.2319 g gaben 0.4088 g Chlorsilber.

	Gefunden :		Berechnet
	I	II	für $\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:
Mn	33.89	—	33.95 %
Cl	—	43.61	43.83 %

Auch die wässrige Lösung dieses Salzes wurde kryoskopisch untersucht.

Wassermenge = 20 g.

Gewicht der Substanz	Wasserfreies Salz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
0.1437	0.0915	0.456	0.237	44.8
0.2514	0.1955	0.975	0.400	46.3
0.3606	0.2805	1.397	0.546	48.6
0.4570	0.3554	1.766	0.719	46.7
0.5900	0.4588	2.279	0.920	46.9

Berechnet für $\text{MnCl}_2 = 126$.

Bei den Versuchen über das kryoskopische Verhalten einer Lösung von Soda, salzsaurem Hydroxylamin und Manganchlorür wurden die drei Bestandteile in derselben Reihenfolge gelöst, wie es bei den analogen Versuchen mit Zinkacetat und mit Eisenchlorür beschrieben ist. Bei den vier ersten Versuchen kam das gewöhnliche Manganchlorür, $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, zur Verwendung, beim fünften das Salz $\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

I. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na_2CO_3	0.2591	1.296	0.565	43.6
NH_4OCl	0.3951	1.976	0.938	40.0
$\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.2637	—	—	—
MnCl_2	0.1678	0.835	0.334	47.5

II. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na_2CO_3	0.2564	1.282	0.549	44.4
NH_4OCl	0.4232	2.116	1.031	39.0
$\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.1868	—	—	—
MnCl_2	0.1188	0.592	0.265	42.4

III. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na ₂ CO ₃	0.2418	1.209	0.511	44.7
NH ₄ OCl	0.4013	2.007	0.984	39.4
MnCl ₂ + 4H ₂ O	0.1841	—	—	—
MnCl ₂	0.1171	0.566	0.229	46.9

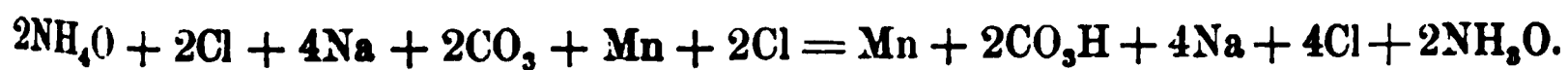
IV. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na ₂ CO ₃	0.3329	1.665	0.691	45.7
NH ₄ OCl	0.4532	2.266	1.115	38.6
MnCl ₂ + 4H ₂ O	0.2473	—	—	—
MnCl ₂	0.1574	0.784	0.299	49.8

V. Versuch. Wassermenge = 20 g.

Substanz	Gewicht der Substanz	Konzentration	Depression	Molekular- gewicht
Na ₂ CO ₃	0.3485	1.743	0.707	46.7
NH ₄ OCl	0.5498	2.749	1.345	38.8
MnCl ₂ + 2H ₂ O	0.2152	—	—	—
MnCl ₂	0.1674	0.835	0.320	49.6

Wie aus diesen Versuchen zu ersehen, bewirkt Manganchlorür in der Hydroxylaminsodalösung dieselbe Gefrierpunktsdepression, wie in derselben Menge reinen Wassers. Man kann daher nicht annehmen, daß Mangan und Hydroxylamin schon in der wässerigen Lösung eine Verbindung eingegangen sind. Vielmehr hat man sich vorzustellen, daß das Mangan darum nicht als sekundäres Karbonat ausgefällt wird, weil sich durch die durch das Hydroxylamin in der Lösung festgehaltene Menge Kohlensäure das primäre Karbonat Mn(CO₃H)₂ gebildet hat. Folgende Gleichung bringt diesen Vorgang zum Ausdruck:



Vor dem Eintragen des Manganchlorürs sind 10 Jonen in der Lösung, nach dem Eintragen desselben 13. Demnach kommen 3 Jonen hinzu, also ebensoviel, wie in einer Lösung von Manganchlorür in Wasser enthalten sind. Erst im Moment der Bildung des sekundären Mangankarbonats, wenn die überschüssige Kohlensäure durch ein

indifferentes Gas ausgetrieben ist, tritt die Verbindung mit Hydroxylamin und Wasser ein, und der Körper $4\text{MnCO}_3 \cdot 3\text{NH}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht.

4. Nickel.

Wird zu einer Lösung von Nickelchlorür und überschüssigen salzsauren Hydroxylamin eine Sodalösung zugegossen, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. Man kann einen grossen Überschuss an Soda nehmen, ohne dass eine Fällung erfolgt. Erst wenn sehr viel Soda zugesetzt ist, beginnt eine grünliche Ausscheidung. Wird mit dem Sodazusatz vor Entstehung eines bleibenden Niederschlages abgebrochen und dann durch die Mischung Luft durchgeleitet, so entsteht eine Fällung, die um so intensiver grünblau gefärbt ist, je länger man mit dem Luftdurchleiten fortfährt. Zahlreiche Analysen des Niederschlages ergaben einen Stickstoffgehalt von ca. 7.5% während der Nickelgehalt bei den verschiedenen Proben 36—38% betrug. Der so erhaltene Körper ist nicht einheitlich. Es zeigt sich vielmehr, dass je nach der Dauer des Luftdurchleitens Substanzen von verschiedener Färbung und verschiedener Zusammensetzung entstehen. Lässt man die Luft nur wenige Minuten hindurchstreichen, so scheidet sich ein schwach gelbgrün gefärbter Niederschlag aus, der beim Erhitzen explodiert. Eine Reihe von Analysen, mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt, gaben die folgenden Resultate:

I. 0.2468 g wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Nickelhydroxyd wurde mit reiner Natronlauge ausgefällt und im Wasserstoffstrome geglüht. Es wurden 0.0907 g metallisches Nickel.

II. 0.1497 g gaben bei gleicher Behandlung 0.055 g Nickel.

III. 0.2104 g gaben bei gleicher Behandlung 0.077 g Nickel.

IV. 0.1541 g gaben, im offenen Rohr verbrannt, 0.0275 g Kohlensäure und 0.0543 g Wasser.

V. 0.1883 g gaben 0.0346 g Kohlensäure und 0.0595 g Wasser.

VI. 0.160 g gaben 0.029 g Kohlensäure und 0.0536 g Wasser.

VII. 0.1182 g gaben 8 ccm feuchten Stickstoff bei 11.5° und 715 mm Druck.

VIII. 0.1017 g gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 7° und 710 mm Druck.

IX. 0.105 g gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 726 mm Druck.

X. 0.1216 g gaben 8.2 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 723 mm Druck.

XI. 0.1388 g gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 728 mm Druck.

XII. 0.1092 g gaben 7.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 720 mm Druck.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Ni	36.75	36.74	36.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	—	17.85	18.37	18.12	—	—	—	—	—	—
H	—	—	—	3.91	3.51	3.67	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	7.57	7.33	7.62	7.64	7.39	7.6

Versucht man aus diesen Werten eine Formel zu berechnen, so findet man, daß Nickel und Kohlensäure im Verhältnis von 3 Atomen Nickel auf 2 Mol. Kohlendioxyd stehen. Nickel und Stickstoff stehen im Verhältnis 6 : 5. Man kommt zu der allerdings sehr komplizierten Formel $2\text{Ni}(\text{OH})_2$, 4NiCO_3 , $5\text{NH}_3\text{O}$, $7\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $\text{Ni}_6\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_{33}\text{O}_{28}$:
Ni	36.69	37.15%
CO_2	18.11	18.47%
H	3.70	3.47%
N	7.53	7.35%

Wenn sich aus der blauen Lösung von Nickelchlorür, salzsaurem Hydroxylamin und Soda der eben beschriebene, schwach gelbgrüne Körper ausgeschieden hat, so erfolgt bei weiterem Durchleiten von Luft die Ausfällung eines blafsgrünen Niederschlages. Die Analyse dieser zweiten Fraktion ergab einen etwas höheren Stickstoffgehalt, während die Menge Nickel, Kohlensäure und Wasserstoff nicht erheblich geändert war.

I. 0.1692 g gaben 0.0624 g metallisches Nickel.

II. 0.175 g gaben bei der Verbrennung im offenen Rohr 0.0316 g Kohlensäure, 0.0615 g Wasser und 0.083 g Nickeloxyd.

III. 0.1569 g gaben 0.0283 g Kohlensäure, 0.0514 g Wasser und 0.0743 g Nickeloxyd.

IV. 0.1517 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 715 mm Druck.

V. 0.1568 g gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 720 mm Druck.

VI. 0.1227 g gaben 8.8 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 713 mm Druck.

	I	II	III	IV	V	VI
Ni	36.87	36.31	37.25	—	—	—
CO_2	—	18.06	18.03	—	—	—
H	—	3.51	3.64	—	—	—
N	—	—	—	8.01	8.00	7.94

Diese Resultate deuten darauf hin, daß ein Körper vorliegt, der mehr Hydroxylamin und weniger Wasser, als der zuerst beschriebene enthält. Man hat wohl eine Verbindung $2\text{Ni}(\text{OH})_2$, 4NiCO_3 , $6\text{NH}_3\text{O}$, $6\text{H}_2\text{O}$ anzunehmen.

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $\text{Ni}_6\text{C}_4\text{N}_6\text{H}_{34}\text{O}_{28}$:
Ni	37.14	36.57%
CO_2	18.05	18.18%
H	3.58	3.51%
N	7.98	8.68%

Der analysierte Körper war aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemenge des zuerst beschriebenen mit 5 Mol. Hydroxylamin mit einer Substanz von der oben aufgestellten Formel. Eine scharfe

Trennung war ja bei der Art und Weise der Darstellung nicht möglich.

Wenn das Einleiten von Luft durch die Lösung von Chlornick salzsaurem Hydroxylamin und Soda noch länger fortgesetzt wird, erhält man schliesslich einen intensiv blaugrün gefärbten Körper, dessen Analysen stets einen viel niedrigeren Stickstoffgehalt (6—7% ergaben. Er wurde nicht weiter untersucht.

Um über die Bildung der soeben beschriebenen Verbindung Aufschluss zu erhalten, wurden eine Reihe von kryoskopischen Versuchen ausgeführt. Diese ergaben das auffallende Resultat, daß beim Eintragen von Nickelchlorür in eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Wasser der Gefrierpunkt derselben entweder gar nicht oder nur ganz unbedeutend verändert wird. Dies soll noch genauer unter Anwendung von Lösungen von reinem Hydroxylamin studiert werden.

Ein ähnliches Verhalten wie Nickelchlorür zeigte Kobaltchlorür. Wenn man durch eine Lösung von diesem Salze, salzsaurem Hydroxylamin und Soda einen Wasserstoffstrom (Luft bewirkt Oxidation) durchleitet, so entsteht ein blaßrosenroter Niederschlag, der Kobaltoxydul, Hydroxylamin und Kohlensäure enthält.

5. Cadmium.

Nach den bei Zinksalzen erhaltenen Resultaten war zu erwarten, daß sich aus einer Lösung eines Cadmiumsalzes von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda beim Durchleiten eines indifferenten Gases ein Analogon des Bihydroxylaminzinkcarbonates von der Form $\text{Cd}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$ ausscheiden würde. Um zu einer solchen Verbindung zu gelangen, wurde zu einer konzentrierten Lösung von Cadmiumchlorid ein Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin (anfangs 6 M, später nur 3) zugesetzt. Zu der Mischung wurde so lange Soda-Lösung zugegossen, bis eine schwache Fällung bemerkbar wurde. Von dieser wurde abfiltriert. Im Filtrat schied sich schnell, ohne daß Durchleiten von Luft nötig gewesen wäre, ein schneeweißer krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und möglichst wenig Wasser gewaschen, da er darin durchaus nicht löslich war. Dann wurde er auf Thonplatten getrocknet. Die quantitative Analyse ergab, daß der Körper neben Cadmium und Hydroxylamin Chlor enthielt, hingegen keine Kohlensäure. Die quantitative Untersuchung ergab, daß ein Bihydroxylamincadmiumchlorid $\text{Cd}(\text{NH}_3\text{O})_2$

vorlag.¹ Von den hier mitgeteilten Analysen sind die Cadmium- und die Chlorbestimmung, sowie die erste Stickstoffbestimmung mit einem Präparate von einer Darstellung ausgeführt. Die übrigen Stickstoffbestimmungen sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen, welche zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes dienten, unternommen.

I. 0.199 g gaben nach dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat 0.2288 g Chlorsilber. Im Filtrat vom Chlorsilber wurde das überschüssige Silbernitrat durch Salzsäure entfernt, worauf die abfiltrierte Flüssigkeit bis zur Trockene verdampft wurde. Aus dem in Wasser gelösten Rückstande wurde das Cadmium als Schwefelcadmium ausgefällt. Das getrocknete Schwefelcadmium wurde, mit Schwefelblumen gemischt, im Wasserstoffstrome bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Gewicht des Schwefelcadmiums 0.1163 g.

II. 0.2186 g gaben 21.8 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 724 mm Druck.

III. 0.2022 g gaben 21 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 724 mm Druck.

IV. 0.2007 g gaben 19.8 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 727 mm Druck.

V. 0.2007 g gaben 19.6 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 727 mm Druck.

VI. 0.1143 g gaben 11.4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 720 mm Druck.

VII. 0.1138 g gaben 11.3 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 720 mm Druck.

VIII. 0.1121 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 720 mm Druck.

IX. 0.1112 g gaben 11.5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 714 mm Druck.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Cd	45.45	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	28.44	—	—	—	—	—	—	—	—
N	—	11.22	11.41	11.24	11.23	11.11	11.16	11.04	11.41

Berechnet für $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$:

Cd	44.98
Cl	28.51
N	11.25

Das Bihydroxylamincadmiumchlorid ist in kaltem Wasser etwas löslich, in heissem Wasser löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten in kleinen, weissen Prismen. Dabei erleidet es keine Zersetzung, wie aus folgender Analyse eines umkrystallisierten Präparates hervorgeht.

0.1518 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 712 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$:
N	10.97	11.25 %

Das spezifische Gewicht des Bihydroxylamincadmiumchlorids wurde mit vorher analysierten Präparaten im selben Pyknometer und mit demselben Benzol (spez. Gew. bei 18° = 0.88234), wie bei dem Bihydroxylaminzinkkarbonat bei einer Temperatur von 18° bestimmt.

¹ Diese Verbindung ist auch von LOBRY DE BRUIJN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, Ref. 648) erhalten worden.

I. Gewicht der Substanz	4.6172 g
Gewicht des verdrängten Benzols	1.5065 g
II. Gewicht der Substanz	4.3220 g
Gewicht des verdrängten Benzols	1.3895 g
III. Gewicht der Substanz	4.2512 g
Gewicht des verdrängten Benzols	1.3788 g
IV. Gewicht der Substanz	6.0180 g
Gewicht des verdrängten Benzols	1.9518 g

	I	II	III	IV
Spezifisches Gewicht	2.70	2.72	2.74	2.72

Im Mittel ergibt sich 2.72 als das spezifische Gewicht der Verbindung, bezogen auf Wasser von 18°. Dieser Wert wurde benutzt, um das Molekularvolumen des Hydroxylamins festzustellen. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Cadmiumchlorids ist 3.625.

$$\text{Molekularvolumen von } \text{Cd}(\text{NH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 = \frac{249}{2.72} = 91.5$$

$$\text{Molekularvolumen von } \text{CdCl}_2 = \frac{183}{3.625} = 50.5$$

$$\text{Molekularvolumen von } (\text{NH}_2\text{O})_2 = 41.0$$

$$\text{Molekularvolumen von } \text{NH}_2\text{O} = 20.5$$

Demnach nimmt im Molekül der Cadmiumverbindung das Hydroxylamin ein kleineres Volumen ein, als im Bihydroxylaminzinkkarbonat und im freien Zustande.

Dafs sich das Cadmiumchlorid gegen eine Hydroxylaminsodalösung anders verhält, als das Zinkchlorid, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dafs die Cadmiumsalze in wässeriger Lösung, wie dies sowohl durch Bestimmung der Leitfähigkeit, wie auf kryoskopischem Wege nachgewiesen ist, viel weniger dissoziiert sind, als die Zinksalze.

Es wurden noch Versuche angestellt, ob aus den Lösungen von Calcium-, Magnesium-, Blei- und Zinnsalzen hydroxylaminhaltige Niederschläge erhältlich seien. Doch konnten bis jetzt solche nicht erhalten werden.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1893.

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

V.

In dieser Zeitschr. 3, 267—330 hat Herr Dr. A. WERNER einen „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“ geliefert. Von meinen noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über eine scharf begrenzte Abteilung der Metallammoniaksalze trivalenter Metalle ausgehend, versucht er eine neue Theorie nicht nur dieser, sondern auch aller übrigen Metallammoniaksalze, ja der meisten Metallsalze überhaupt auszubilden. Es ist mir natürlich sehr angenehm gewesen, die allgemeine Aufmerksamkeit auf das Gebiet gelenkt zu sehen, auf dem ich jetzt seit Jahren arbeite. Dabei ist die Abhandlung mit unverkennbarem Talente und in sehr anregender Weise geschrieben. Auch hat der Verfasser vielerlei neue Gesichtspunkte herangezogen, so daß auch für denjenigen, der die Chemie der Metallammoniaksalze genauer kennt, vieles in neuer Beleuchtung erscheint und neues Interesse gewinnt.

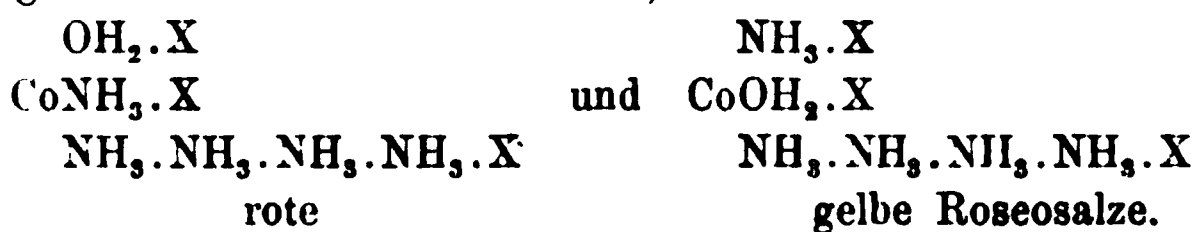
Die neue Theorie kollidiert eigentlich nicht mit den von BLOMSTRAND und mir entwickelten. Sie liegen vielmehr in verschiedenen Plänen. WERNER sieht von der heutigen Valenzlehre teilweise ab. Die von mir vertretene Theorie ist ausschließlich auf dieselbe gebaut. Von der Valenzlehre abzusehen, ist jedoch im Augenblick dasselbe, als jede theoretische Erklärung von der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen aufzugeben. Steht auch die Valenz als etwas bisher Unerklärtes da, so ist sie jedoch in die Wissenschaft mit historischer Notwendigkeit eingeführt. Von dem Streite zwischen DAVY und BERZELIUS über den Sauerstoffgehalt des Chlors, durch die Säuretheorie DULONGS und LIEBIGS weitere Entwicklung derselben, durch LAURENTS und GERHARDTS Bearbeitung des Begriffes mehrbasischer Säuren und das notwendige Supplement desselben, die Lehre von den mehratomigen Alkoholen, durch die Typentheorie von WILLIAMSON und GERHARDT und die weitere Entwicklung derselben in der neueren Chemie geht eine logische Konsequenz, welche eben

zum Valenzbegriff führt. Die Notwendigkeit, mit welcher dieser Begriff in die Chemie eingeführt wurde, wird am besten daraus ersehen, daß sowohl die Chemiker, welche besonders die Typentheorie entwickelt haben, so daß dieselbe in GERHARDTS Bedeutung jetzt ein schon lange zurückgelegter Standpunkt ist, als auch die Schule, welche — KOLBE an der Spitze — den Dualismus zu einem Punkte ausgebildet hat, in welchem BERZELIUS' Dualismus fast nicht mehr darin erkannt ist — daß diese beiden Schulen die Valenz als Grundbegriff aufgestellt haben. Und bisher wenigstens kennen wir denn auch keine mit Sicherheit festgestellte Thatsache, welche es nötig machen sollte, diese bewährte Grundlage zu verlassen. In den Metallammoniaksalzen sucht man auch vergebens eine solche. Die Einwände, welche WERNER gegen die von mir vertretene Theorie dieser Verbindung anführt, sind in der That wenig zahlreich, und sie scheinen sämtlich auf Irrthümern zu beruhen. Zum Teil rühren diese davon her, daß WERNER selbst aus meiner Theorie Konsequenzen zieht, welche daraus nicht gezogen werden können. Hierher gehören alle die Schlussfolgerungen, welche darauf hinausgehen, daß nach der älteren Theorie

Verbindungen, wie $\overset{\text{III}}{\text{M}}\overset{\text{X}}{\text{X}}$ oder $\overset{\text{III}}{\text{M}}\overset{\text{X}}{\text{X}}$ existieren
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X}$

sollten. Im Gegenteil gipfeln meine Untersuchungen von den aus divalenten Metallen sich ableitenden Ammoniakverbindungen, wie es scheint, deutlich genug in dem Hauptergebnis, daß die Luteo-, Pentamminpurpureo- und Roseosalze, die Aquotetramminpurpureo- und Roseosalze, die Praseo- und Violeosalze, die Croceo- und die unbeschriebenen, damit isomeren Dinitrotetramminsalze, sämtlich die viengliedrige Gruppe — $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$ — enthalten, welche sich ebenfalls in den, nur in der Chromreihe bekannten Rhodo-, Erythro- und Rhodososalzen vorfindet;¹ daß alle diese Verbindungen in nah

¹ Sofern die von GIBBS (*Proceed. Amer. Acad.* 11, 14; 1876) einmal zufällig erhaltenen gelben Roseosalze, deren Existenz jedoch bisher nur durch eine, nicht sehr gute Stickstoffbestimmung verbürgt wird (alle übrigen Analysen passen ebenso gut auf Luteosalze) wirklich existieren, werden sie sich als ein noch fehlendes Glied in obige natürliche Familie einreihen, nämlich:



Ich habe daher in den letzten Jahren sehr eifrig nach denselben gesucht, aber bisher ohne Erfolg. Vielleicht werden sie sich nach VORTMANN (*Wien. Akad.*

netischer Beziehung zu einander stehen; daß es eben jener Atom-
 complex ist, welcher allen diesen Verbindungen eine, trotz aller
 Unterschiede, doch unverkennbare Familienähnlichkeit aufdrückt; daß
 endlich bei fast allen Umsetzungen, wo nicht vollständige Zersetzung
 eintritt, jener Atomkomplex unversehrt bleibt. Ob man der vier-
 gliedrigen Ammoniakgruppe ein oder mehrere Ammoniake entnehmen
 kann, und was dann herauskommen wird, das läßt sich a priori nicht
 sagen. Diese Frage hat daher meine Theorie, die sich ja Schritt
 für Schritt aus den Thatsachen entwickelt hat, bisher niemals berührt.
 Als Verbindungen von einer Konstitution wie der in WERNERS obigen
 Formeln angedeuteten, falls sie überhaupt existenzfähig sind, einen
 wesentlich verschiedenen Charakter von denen, welche die viergliedrige
 Ammoniakgruppe enthalten, zeigen werden, darf man sicher erwarten.
 Genausowenig lassen sich nach meiner Theorie mehr als 2 NH_3 in
 Luteosalzen mit OH_2 vertauschen, — jedenfalls werden solche Ver-
 bindungen ganz neue, nicht vorauszusagende Eigenschaften zeigen —
 wenn auch dadurch wird die viergliedrige Ammoniakgruppe verstümmelt.

Nun folgert allerdings WERNER aus den „gegenseitigen Be-
 ziehungen“ oder, wie er sich auch ausdrückt, aus „dem innigen
 Zusammenhang“ zwischen den Luteosalzen und allerlei Metallsalzen
 mit 6NH_3 , 6OH_2 , 6Cl u. s. w., daß eine Grenze der Substitutions-
 fähigkeit des Ammoniaks durch Wasser nicht besteht. Er meint
 daher, daß nach meiner Theorie z. B. dem gewässerten Chrom-



chlorid die Konstitutionsformel $\text{CrOH}_2 \cdot \text{Cl}$ zukomme,



und da diese ihm unwahrscheinlich vorkommt, schließt er, daß die
 Annahme der viergliedrigen Ammoniakgruppe in oben genannten
 Reihen von Metallammoniaksalzen nicht richtig sein kann. Es
 ändert mich, daß WERNER nicht bemerkt hat, daß hieraus auch
 andere Schlussfolgerungen gezogen werden können, z. B. die folgende:
 BERGENSEN glaubt nicht, daß in der viergliedrigen Ammoniakgruppe
 ein NH_3 durch OH_2 vertauscht werden kann. WERNER da-

— — — — —
 rungsber. M.-N. Abt. 91, 1142; 1885) aus FREMYS Oxykobaltiakzsalzen erhalten
 worden. Was ich aber bisher auf diesem Wege erhielt, war nur mehr oder weniger
 eines Luteosalz. WERNERS Versuch, jene Isomerie zu erklären, scheint mir
 nicht gelungen. Nach derselben Erklärungsweise müßten 2 isomere Reihen
 Diamminpurpureosalze, 4 isomere Reihen Praseosalze und nicht weniger als
 6 isomere Reihen Aquotetramminpurpureosalze existenzfähig sein. (Vergl. WERNERS
 Abhandl. S. 300 bis 301 mit S. 298—299.)

gegen nimmt diese Substitutionsfähigkeit an. Da aber hieraus eine unwahrscheinliche Chromchloridformel folgt, ist WERNERS Annahme unrichtig. Oder: JÖRGENSEN glaubt nicht an die Substitution von NH_3 durch OH_2 in der in einer Gruppe Metallamminsal vorhandenen viergliedrigen Ammoniakgruppe. WERNER schließt den gegenseitigen Beziehungen von allerlei Salzen zu jenen Metallamminsalzen, daß eine solche Substitutionsfähigkeit besteht. letztere aber zu einer unwahrscheinlichen Chromchloridformel für existieren die von WERNER angenommenen gegenseitigen Beziehungen nicht. Diese Schlussfolgerungen liegen weit näher, als WERNER denn nicht ich bin es, sondern WERNER, der die folgenschwere Substitutionsfähigkeit annimmt.

Den wichtigsten Einwand jedoch, welchen WERNER gegen ältere Theorie erhebt, formuliert er in folgendem Satze: „In Verbindungen $\text{M}^{(\text{NH}_3)_3}_{\text{X}_3}$ zeigt überhaupt kein negatives Komplexion das Verhalten eines Jons.“ Und er fügt hinzu: „Dieses Verhalten wird durch die Formeln von BLOMSTRAND-JÖRGENSEN nicht erklärt; dieselben können also nicht der richtige Ausdruck für Konstitution der Metallammoniaksalze sein.“ Jener Satz ist zugleich der zentrale Punkt der von WERNER selbst entwickelten Theorie. Um so mehr muß es befremden, daß er diesen Satz durch zwei Beispiele, und zudem von höchst unvollständig bekannten Verbindungen, zu stützen vermag, und eben in diesen zwei Beispielen hat er sich geirrt.

Das eine Beispiel, das „geradezu typische“, ist PALMÄRS Iridaminiridiumchlorid, indem dieses Salz mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur beginnenden Bildung weißer Dämpfe erhitzt werden kann, ohne daß sich Salzsäure entwickelt. Aber wo es sich eine so wichtige Frage handelt, wäre es doch am sichersten, die Quelle nachzusehen und nicht bei einem kurzen Referate stehen bleiben. Und aus PALMÄRS Originalabhandlung¹ sieht man, daß der Verfasser wegen des Verhaltens seines Salzes gegen Chlor und Silbernitrat es als wahrscheinlich betrachtet, daß die Verbindung Doppelsalz von Iridiumtrichlorid mit einem ammoniakalischen Chlorid ist, etwa $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, IrCl_3 . Auch ich finde das sehr wahrscheinlich, obwohl andere Möglichkeiten nicht ausgeschlossen sind. Da Lutetiumiridiums Salze bisher nicht bekannt sind, habe ich die so ähnlich

¹ *Oefvers. af k. Vet. Akad. Förh. 1889 No. 6, 373.*

Rhodiumsalze in dieser Richtung untersucht. Sowohl Luteo-, wie Chloropurpureorhodiumchlorid liefern beim Fällern mit Natriumrhodiumchlorid blaßrote Doppelsalze (s. näheres unten). Dieselben sind isomer, nämlich:



Beide sind somit $\text{M} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix}$, und ob sie auch nicht so widerstandsfähig gegen konzentrierte Schwefelsäure sind, wie PALMÄRS auf ganz andere Weise dargestelltes Iridiumsalz, so vertragen sie doch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade, ohne Salzsäure zu entwickeln. Mehrere Platinchloriddoppelsalze von Metallammoniakbasen verhalten sich ebenso. Während die Chloropurpureochloride von Kobalt, Chrom, Rhodium und Iridium beim Zusammenreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Ströme von Chlorwasserstoff entwickeln, kann MAGNUS' Salz tagelang unter konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dastehen, ohne seinen Glanz zu verlieren. Darum kann es ja doch nicht als $\text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}$ aufgefaßt werden, denn auf andere Weise, nämlich durch Behandeln mit Silbernitrat, läßt sich darthun, daß es ein Platodiamminsalz ist. Ja, das unlösliche Natriumrhodiumnitrit, $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$, in welchem WERNER doch drei Jonen annehmen muß, wird nach LANG,¹ selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nur äußerst langsam zersetzt. Ich kann hinzufügen, daß es mit konzentrierter Schwefelsäure fast bis zum Kochen erhitzt werden kann, bevor es salpetrige Säure entwickelt. Überhaupt ist konzentrierte Schwefelsäure gegen Verbindungen der Platinmetalle ein recht unsicheres Reagenz, um die An- oder Abwesenheit von Jonen anzuzeigen.

Das andere Beispiel, womit WERNER seinen oben citierten Hauptsatz zu stützen sucht, betrachtet er selbst mit weniger Vertrauen, obwohl es weit schwieriger gewesen ist, seine Anschauung hier experimentell zu widerlegen. Das in Frage stehende Salz ist das salpetrigsaure Triamminkobaltoxyd von ERDMANN.² Nun verhält sich bekanntlich die salpetrige Säure in ihren Verbindungen mit mehreren Metallen höchst eigentümlich. Es schien daher schon im voraus sehr gewagt, eben ein salpetrigsaures Salz heranzuziehen, um den centralen Punkt einer neuen Theorie zu beweisen. Sahen wir doch oben, wie merkwürdig stark diese Säure in Natriumrhodiumnitrit

¹ *K. Vet. Akad. Handb. N. F.* 5, No. 7, 5. — ² *Journ. pr. Chem.* 97, 412; 1866.

gebunden ist, und viele andere Beispiele liegen ja nahe. Nun hat außerdem ERDMANN nicht einmal sein Salz so beschrieben, daß es möglich ist, dasselbe mit voller Sicherheit zu identifizieren. In der That weiß man von demselben nicht mehr, als daß es sich aus einer Kobaltchlorürlösung durch Überschuß eines Gemenges von Ammoniak und Kaliumnitrit unter Luftzutritt allmählich als hellbräunlichgelbe Krystallblättchen abscheidet, daß es in kaltem Wasser schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich ist und aus letzterer Lösung sich beim Erkalten als glänzende, tiefgelbe flache Nadeln oder Blättchen absetzt. Die angegebenen Zersetzungen sind die für solche Salze gewöhnlichen. GIBBS¹ erhielt nach ERDMANN'S Darstellungsweise nur geringe Mengen obigen Salzes, hauptsächlich aber Xantho- und etwas Croceosalz. Auf ganz andere Weise, nämlich beim Zusatz von Ammoniumnitrit zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kobaltchlorür, erhielt er „in one experiment“ allmählich scherryfarbene Prismen, welche beim Umkrystallisieren ausschließlich sehr dünne rhombische Tafeln lieferten. Dieses Salz glaubt GIBBS — anscheinend ohne anderen Grund, als die Analyse — mit ERDMANN'S obigem Salze identifizieren zu können. Von diesem Salze sagt er, daß „die Krystalle“ keine Reaktionen mit Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Ammoniumoxalat oder Silbernitrat lieferten, und schloß hieraus, daß es kein bekanntes Kobaltammin enthalten konnte. Ohne davon zu sprechen, daß es selbst unter den GIBBS damals bekannten Salpetrigsäure haltenden Kobaltammoniaksalzen mehrere giebt, welche in kalter Lösung keine Reaktion mit den genannten Prüfungsmitteln liefern, und daß heiße Lösungen nicht immer angewandt werden können, weil die beim Erkalten auskrystallisierenden ursprünglichen Salze die Reaktionen ganz unsicher machen, so ist GIBBS' Schlussfolgerung — wie unten gezeigt werden soll — nicht zutreffend, und außerdem sind ja seit 1875 mehrere Kobaltbasen entdeckt. Vergewärtigt man sich nun noch, daß das bekannte ERDMANN'Sche Kaliumdiamminkobaltnitrit und Natriumkobaltidnitrit mit Luteo Xantho- und Croceokobaltsalzen und mit einer, unten zu beschreibenden, mit den Croceosalzen isomeren Reihe Dinitrotetramminkobaltsalzen nicht weniger als acht Doppelsalze liefern, welche sämtlich gelb bis braungelb, krystallinisch und schwer löslich sind und sämtlich die empirische Formel $\text{Co} \begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{pmatrix}$ haben, so sieht man, wie unsicher

¹ *Proc. Amer. Acad.* 10, 16; 1875.

die in Rede stehende Verbindung ist, und auf wie losem Boden WERNERS Hauptsatz fußt, der, nachdem PALMÄRS Triamminiridiumchlorid sich als nicht beweiskräftig gezeigt hat, nun ausschließlich auf jenem Salze ruht.

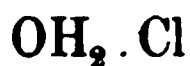
Ich habe mir daher vorgenommen, das in Frage stehende ERDMANNSCHE Salz mit den isomeren zu vergleichen, und habe deshalb jene acht Doppelsalze dargestellt, von welchen GIBBS schon früher¹ vier beschrieben hat, aber nicht so eingehend, daß es möglich erschien, sich auf diese Beschreibungen zu stützen. In der That ist ERDMANNS Salz von allen acht verschieden. Dagegen verändert es sich, auf geeignete Weise mit warmer oder kalter Salzsäure behandelt, in F. ROSES² Dichrokobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen optische Eigenschaften so eigentümlich sind, daß hier kein Irrtum möglich ist. Umgekehrt liefert sowohl Dichrokobaltchlorid, wie ein zu demselben in sehr naher Beziehung stehendes, rotes Triamminkobaltnitrat, dessen Darstellung und Eigenschaften unten (§ 3, C) beschrieben werden, beim Kochen mit Natriumnitrit annähernd die theoretische Menge von ERDMANNS Salz. Um die Konstitution des letzteren zu ermitteln, müßten somit auch das Dichrokobaltchlorid und das erwähnte Nitrat in die Untersuchung eingezogen werden. Zur Beurteilung der Konstitution des Dichrochlorids ist sein Verhalten gegen Silbernitrat in der Kälte von ausnehmender Wichtigkeit. Es zeigte sich, daß aus seiner kalt und frisch bereiteten Lösung alles Chlor durch Silbernitrat gefällt wird.



Hieraus konnte auf eine Formel $\text{CoNH}_3 \cdot \text{Cl}$ geschlossen werden,



vorausgesetzt, daß nicht das im Salze vorhandene Wassermolekül zur Konstitution gehört. Das ist nun aber der Fall. Schon ROSE bemerkte, wie schwierig das Wasser weggeht. Ich kann hinzufügen, daß das entwässerte Salz nicht mehr Dichrochlorid ist. Daraus folgt unter Rücksicht auf das Konstitutionswasser der Roseosalze mit großer Wahrscheinlichkeit für das Dichrokobaltchlorid die Konsti-



tutionsformel $\text{CoNH}_3 \cdot \text{Cl}$. Das Triamminkobaltnitrat ist dagegen



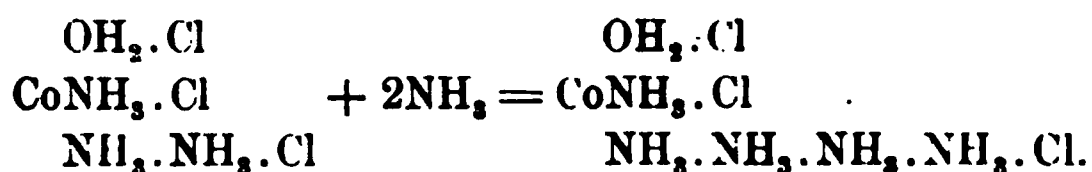
wasserfrei. Da es aber leicht in Dichrochlorid übergeht — wie unten näher auseinandergesetzt werden soll, ist dieser Übergang in

¹ A. a. O. — ² *Unters. ammon. Kobaltverb.*, Heidelberg 1871, S. 41.

der That eine bequeme Darstellungsweise des sonst nicht leicht gröfserer Menge zu erhaltenden Dichrochlorids — so mufs seine Konstitution eine ähnliche sein, und es liegt nahe, dasselbe das Nitratopurpureonitrat der Triamminkobaltreihe aufzufassen, als

NO_3
als $\text{CoNH}_3 \cdot \text{NO}_3$. Direkt läfst sich dieses schwierig beweisen, da
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$

das Salz ist als solches in Wasser nicht löslich. Beim Stehen oder schneller beim Erwärmen, mit Wasser geht es aber, wie manche Purpureosalze, in das entsprechende, leicht lösliche Triamminroseonitrat über, und die Lösung des letzteren scheidet auf Zusatz von sehr überschüssiger Salzsäure geradezu das Dichrochlorid in grofsen Krystallen ab. Auch durch ein anderes Verhalten des Dichrochlorids und des Triamminnitratonitrats wird man zu derselben Auffassung geführt. Ersteres nimmt beim Kochen mit Ammoniak 2 Mol. Ammoniak auf. Versetzt man die rot gewordene, erkaltete Lösung unter Abkühlung mit konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich Pentamminroseochlorid ab, das sich wie gewöhnlich beim Kochen mit der Flüssigkeit in Chloropurpureochlorid verändert, und zwar so vollständig, dafs die oben stehende Flüssigkeit nach dem Erkalten ganz farblos erscheint. Ammoniakaufnahme geschieht somit nach der einfachen Gleichung



Das Triamminnitratonitrat, auf dieselbe Weise behandelt, geht selbstverständlich sogleich in Triamminroseonitrat über. Letzteres nimmt dann ganz wie das Dichrochlorid 2 Mol. Ammoniak auf, und die erkaltete Lösung, unter Abkühlung mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, scheidet fast jede Spur Kobalt als Pentamminroseonitrat von allen den gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes ab.

$\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$
Wäre Dichrochlorid nicht ein Roseosalz, sondern $\text{CoNH}_3 \cdot \text{Cl}$, E
 $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$

$\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$
und das Nitrat $\text{CoNH}_3 \cdot \text{NO}_3$ zusammengesetzt, so müfsten offenbar
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$
der Ammoniakaufnahme Luteosalze erwartet werden.

Nun ist es aber eine allgemeine Eigenschaft der Roseosalze, dafs sie beim Erwärmen mit salpetrigsauren Alkalien unter geeigneten Umständen in Roseosalze übergehen.

Bedingungen in Xanthosalze übergehen. Da sowohl das Dichrokobaltchlorid, wie das Triamminnitratonitrat, das letztere natürlich erst nach Umbildung in Roseosalz, bei dieser Behandlung ERDMANNS salpetrigsaures Triamminkobaltoxyd liefern, müssen wir nach allen Analogien schliessen, dass letzteres ein Xanthosalz der Triamminreihe,



somit $\text{CoNH}_3 \cdot \text{NO}_2$ ist. Und diese Schlussfolgerung kann dadurch



nur bestärkt werden, dass ERDMANNS Salz bei passendem Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure, oder sogar bloß beim Stehen mit derselben geradezu in Dichrochlorid übergeht.

Hiernach will es mir scheinen, dass auch WERNERS zweites Beispiel seine Beweiskraft verloren hat, so dass der centrale Punkt seiner Theorie: „In den Verbindungen $\text{M}^{\text{(NH}_3)_3}_{\text{X}_3}$ zeigt überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Jons“ nun vollständig beisspiellos dasteht. Und während die ältere Theorie die hier angedeuteten genetischen Beziehungen leicht erklärlich findet, sehe ich nicht, wie WERNERS Theorie sich mit der Thatsache vereinigen lässt, dass in einer Verbindung $\text{M}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}_3$ alle drei Chloratome als Ionen auftreten.

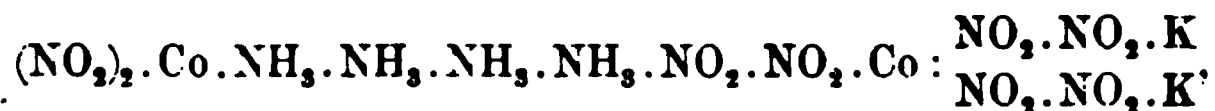
Aber noch einen letzten Einwand gegen die ältere Theorie führt WERNER, und zwar in sehr kategorischer Form, an: Das Kaliumdiamminkobaltnitrit von ERDMANN „vermag die BLOMSTRAND-JÖRGENSENSCHE Auffassung der Metallammoniaksalze in keiner Weise zu erklären, und dieselbe erscheint mir deshalb unhaltbar“.

Um auch diesen Einwand zu beseitigen, muß ich das Ergebnis einer Untersuchung anticipieren, deren Versuchsergebnisse unten (§ 1 und § 3, B, 8) mitgeteilt werden sollen, und mit welchen ich eben beschäftigt war, als ich WERNERS Abhandlung in die Hände bekam. Es hat sich gezeigt, dass es, ebenso wie man zwei Reihen Dichlorotetramminsalze, die Praseo- und die Violeosalze, hat, auch zwei Reihen Dinitrotetramminsalze giebt, nämlich erstens die Croceosalze von GIBBS und zweitens die von den Tetramminroseosalzen sich direkt ergebenden Dinitrotetramminsalze, welche ich, da der Name „Flavokobaltsalze“ ausgefallen ist,¹ mit diesem Namen bezeichnen möchte. Beide sind



¹ Vergl. GIBBS, *Proceed. Amer. Acad.* 10, 25; 1875.

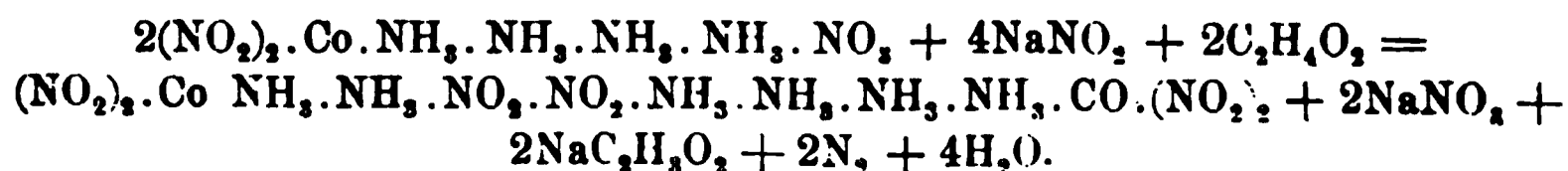
aber in ihren Reaktionen, welche sich unten zusammengestellt finden ganz verschieden. Es lag nun nahe, zu vermuten, daß Kaliumdiamminkobaltnitrit mit der einen oder anderen dieser zwei Salzreihen in genetischer Beziehung stände. Es könnte z. B. mit verdoppelter Formel als



somit als FISCHERS Kaliumsalz, in welchem 1 Atom Kalium durch das metallähnliche Radikal der Croceo- oder der Flavosalze vertauscht war, aufgefaßt werden. In diesem Falle müßten jedoch entweder die Croceo-, oder die Flavokobaltsalze mit Natriumkobaltnitrit, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{Na}_3$, und mit Kaliumdiamminkobaltnitrit identische Doppelsalze liefern. Das ist aber, wie unten (§ 3, B) näher gezeigt wird, nicht der Fall. Die vier zu erwartenden Doppelsalze sind alle verschieden. Aber doch steht ERDMANNS Kaliumsalz mit einer der obigen Salzreihen in sehr naher Beziehung, und zwar mit den Flavosalzen. Es kann aus den letzteren dargestellt werden und geht umgekehrt selbst leicht in Flavosalz über. Allerdings erhält man bei beiden Umsetzungen weder das Kaliumdiamminkobaltnitrit noch ein Flavosalz für sich. Der Vorgang scheint in beiden Fällen bei dem Doppelsalze beider, welches ungemein beständig ist stehen zu bleiben. Aber aus diesem, nach beiden Weisen dargestellten Doppelsalze lassen sich sowohl Diamminkobaltnitrite, wie Flavosalze in annähernd der theoretischen Menge isolieren und durch alle Reaktionen identifizieren. Erwärmt man eine Lösung von Kaliumdiamminkobaltnitrit auf passende Weise mit Ammoniak, so wird einfach Kaliumnitrit abgespalten und Ammoniak aufgenommen



Erwärmt man umgekehrt Flavokobaltnitrat auf geeignete Weise mit Natriumnitrit und Essigsäure, so zersetzt die frei werdende salpetrige Säure einfach ein Viertel des Ammoniaks des Flavonitrat unter Aufnahme von NO_2 , Stickstoffentwicklung und Bildung eben desselben Doppelsalzes:



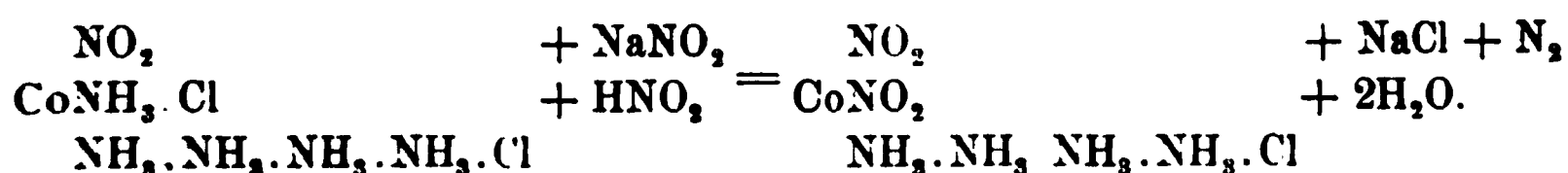
Hieraus folgt für ERDMANNS Kaliumsalz mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitutionsformel:



Es konnte etwas eigentümlich erscheinen, daß der elektronegative Komplex $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ eben an die zweigliedrige Ammoniakgruppe gebunden ist. So etwas kommt doch, und zwar recht häufig, sogar bei der viergliedrigen Ammoniakgruppe vor. Ich habe früher gezeigt, daß Praseochlorid sich mit 1 Mol. Chlorwasserstoff verbindet zu der schön krystallisierenden Verbindung $\text{Cl}_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}$, ClH , und daß ganz analoge, saure salpetersaure Salze sich aus allen Roseo- und Luteonitraten darstellen lassen. Mit welchem Chloratom dieser Chlorwasserstoff, und mit welcher Gruppe NO_3 diese Salpetersäure verbunden gedacht werden sollte, blieb doch unsicher. Jetzt finde ich aber, daß sowohl Croceo-, wie Flavokobaltnitrat ebenfalls saure Salze: $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NO}_3$, NO_3H , bilden. Und hier muß doch aller

Wahrscheinlichkeit nach NO_3H mit NO_3 (als $\text{O} \cdot \text{NO} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}} : \text{NO} \cdot \text{OH}$) und nicht mit NO_2 verbunden sein. Allerdings werden alle diese sauren Salz- und salpetersauren Salze durch Wasser zersetzt; daß dies nicht bei dem Kaliumdiamminkobaltnitrit der Fall ist, hat jedoch offenbar in der großen Neigung der salpetrigen Säure, komplexe Salze zu bilden, seinen natürlichen Grund. Außerdem giebt es ja ganz gewöhnliche Verbindungen, in denen die Gruppe X_2H mit einem stark elektropositiven Radikal zu einem sauren Salze verbunden ist, z. B. $\text{NH}_4 \cdot \text{F}_2\text{H}$. Obige Formel für ERDMANNS Kaliumsalz ist daher an und für sich nicht unwahrscheinlich, und die genetischen Beziehungen des Salzes zu den Flavokobaltsalzen lassen sie wohl als ziemlich sicher erscheinen.

Ich muß gestehen, daß ich nach der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Flavokobaltnitrat erwartete, auf dieselbe Weise von den Xanthokobaltsalzen zu Triamminkobaltnitrit zu gelangen. Aber es zeigte sich hier von neuem, wie widerstandsfähig die viergliedrige Ammoniakgruppe ist. Sie blieb unversehrt, aber das einzelsteheude NH_3X wurde weggenommen und durch NO_2 ersetzt. Das Resultat war GIBBS's Croceokobaltsalze, welche so aus den Xanthosalzen in annähernd theoretischer Menge und in großer Reinheit mit leichter Mühe gewonnen werden können. Die Reaktion ist einfach:



Daß man bei der mehrstündigen Einwirkung, welche nötig ist, hauptsächlich Croceonitrat statt des Chlorids erhält, war nur zu

erwarten. Es zeigt sich aber hier wieder, was ich früher¹ für das Chloropurpureochlorid nachwies, daß auch in den Xanthokobaltsalzen eins von den fünf Ammoniaken auf andere Weise, und zwar loser als die vier übrigen, gebunden ist.

Da ich nun, wie unten (§ 2) näher auseinandergesetzt werden soll, eine mit den Xanthokobaltsalzen isomere Salzreihe aufgefunden habe, so könnte man vermuten, daß letztere zu den Xanthosalzen in demselben Verhältnis wie die Flavo- zu den Croceosalzen stehe, und daß sie auf die nämliche Weise Flavosalze ergeben würde. Indessen geht jene neue Salzreihe so ungemein leicht in Xanthosalze über, daß die experimentelle Prüfung obiger Vermutung im voraus abgeschnitten ist.

Obgleich es nach obigem nicht möglich erscheint, den Xanthosalzen 2NH_3 zu entziehen und dadurch Nitrotriamminkobaltnitrit darzustellen, so gelingt das Umgekehrte, Bildung von Xanthosalz aus ERDMANNS salpetrigsaurem Triamminkobaltoxyd, ohne Schwierigkeit. Bei geeigneter Einwirkung von Salmiak und Ammoniak entsteht aus demselben, wie unten gezeigt wird, Xanthochlorid in reichlicher Menge. Hieraus folgt aber, daß das eine NO_2 in ERDMANNS Salz anders, und zwar stärker gebunden ist, als die zwei anderen, und hierdurch erfährt diejenige Konstitutionsformel, die sich oben als die wahrscheinliche zeigte, eine willkommene Bestätigung. Mit diesem Verhalten vor Augen scheint eben keine andere möglich.

Bevor ich diese einleitenden und orientierenden Bemerkungen abschliesse, möchte ich noch ein paar Worte über die verschiedenartigen Valenzen des trivalenten Kobaltatoms hinzufügen, welche meine Theorie annimmt, unter Anderen um die Isomerie zwischen den Praseo- und Violeo-, zwischen den Croceo- und Flavo- und eventuell zwischen den roten und gelben Roseosalzen zu erklären. WERNER meint, jene Annahme damit abweisen zu können, „daß Verschiedenheiten von Valenzen ein etwas dunkler Begriff ist, weil die Valenz selbst keinen klaren Begriff darstellt.“ Ich könnte mich daher mit der Frage begnügen: Sind denn die Koordinationszahlen und die Koordinationsstellen klare Begriffe? Aber ich ziehe es vor, hier wie sonst, das Experiment sprechen zu lassen. In den Croceo- und Flavosalzen sind, sowohl nach WERNER wie nach mir, die zwei Nitrogruppen direkt an das Kobaltatom gebunden. Behandelt man nun (§ 3 und § 4) ein Croceo- und ein Flavosalz auf dieselbe Weise

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 217.

mit konzentrierter Salzsäure, so werden in dem Croceosalz nur die eine, in dem Flavosalze aber beide Nitrogruppen durch Chlor ersetzt. In dem Croceosalz muß daher die eine Nitrogruppe an eine andere Valenz als in den Flavosalzen gebunden sein. Da aber beide an das trivalente Kobaltatom direkt gebunden sind, muß letzteres wenigstens eine Valenz von besonderer Beschaffenheit enthalten.

Eine Kritik des WERNERSchen Systems liegt ganz außerhalb dem Zwecke dieser Arbeit. Ich wollte nur nachweisen, daß alle diejenigen Einwände gegen die von mir vertretene Theorie der Metallammoniakverbindungen, welche selbst ein so gewandter Theoretiker wie WERNER hervorzubringen wußte, nicht zutreffend sind, daß vielmehr selbst neue und mir wenigstens ganz unerwartete Resultate sich mit der älteren Theorie leicht, mit der von WERNER aufgestellten kaum vereinigen lassen. Es hat sich von neuem gezeigt, daß geistreiche Spekulationen nicht genügen, eine Theorie der Metallammoniaksalze a priori zu konstruieren. Erst „dem unerbittlichen Versuche“ wird es allmählich gelingen, über die verwickelten Verhältnisse dieser ausgedehnten Gruppe von Verbindungen Klarheit zu verbreiten.

Ich gehe jetzt zu dem experimentellen Teile dieser Untersuchung über.

§ 1. Zur Darstellung von Croceokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe.

Nach GIBBS¹ scheint es ganz einfach, Croceokobaltsulfat darzustellen, und nach ERDMANN² ebenso leicht, Triamminkobaltnitrit zu bereiten. Beide Salze sollen fast auf dieselbe Weise erhalten werden, das Croceosulfat bei freiwilliger Oxydation einer mit Kaliumnitrit und Ammoniak versetzten Lösung von Kobaltsulfat, das Triamminkobaltnitrit bei freiwilliger Oxydation einer mit Überschuß von Kaliumnitrit und Ammoniak versetzten Lösung von Kobaltchlorür. Aber keiner der beiden Verfasser giebt bestimmte Mengen an, und da die Oxydationsprodukte nach den angewandten relativen Mengen ganz verschieden sind, können sie nur die angegebenen Resultate erhalten haben dadurch, daß sie immer unwillkürlich dieselben relativen Mengen eingehalten haben. Die vielfachen und vielfach variierten Versuche, welche ich nach beiden Weisen angestellt habe, will ich nicht anführen, sondern nur kurz berichten, daß ich

¹ *Proceed. Amer. Acad.* 10, 2; 1875. — ² *Journ. pr. Chem.* 97, 412.

nach GIBBS' Verfahren allerdings immer etwas Croceosulfat, in der Regel aber als Hauptprodukt Triamminkobaltnitrit und eine ähnliche, sehr schwer lösliche Verbindung erhalten habe, während umgekehrt ERDMANN'S Weise mir nur wenig oder kein Triamminkobaltnitrit, hauptsächlich aber Xantho- und Croceonitrat ergeben hat, und zwar bei geringeren Mengen von Kaliumnitrit wesentlich Xanthonitrat, bei größeren fast ausschließlich Croceonitrat. Jedoch ist die Ausbeute auch im letztgenannten Falle sehr weit von der theoretisch berechneten entfernt, denn der bei weitem größere Teil des Kobalts scheidet sich in Gestalt eines grünen amorphen Niederschlages ab.

Dagegen kann ich zur Darstellung von Croceosalzen folgendes Verfahren empfehlen, welches immer leicht und sicher annähernd die berechnete Ausbeute liefert. Ich gehe hier vom Xanthokobaltchlorid aus, und da eine leichte und einfache Weise, dieses Salz aus Chloropurpureokobaltchlorid zu bereiten, weiter unten (§ 2) angegeben wird, können Croceosalze jetzt ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge erhalten werden. Zur Darstellung derselben kann man 5 g Xanthochlorid und 10 g krystallisiertes Natriumnitrit in 75 ccm heißem Wasser lösen und die Flüssigkeit im Wasserbade unter Zusatz von 20 ccm Essigsäure von etwa 30%, welche in Anteilen, etwa jede Viertelstunde, zugefügt werden, 5 bis 6 Stunden erhitzen. Die freie salpetrige Säure entzieht einfach dem Xanthochlorid 1 Mol. Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und Wasser (vergl. oben, S. 157). Schon die heiße Flüssigkeit beginnt nach der angegebenen Zeit chlorhaltiges Croceonitrat abzuscheiden, dessen Menge beim Erkaltenlassen sehr bedeutend zunimmt. Von diesem Salze können so etwa 4 g gewonnen werden. Einfacher jedoch fügt man zu dem noch heißen Gemisch 50 ccm siedendes Wasser, worin sich alles löst, und dann 20 ccm Ammoniumsulfatlösung (1 : 5), worauf sofort und nach 24 Stunden fast alles Croceosalz in Gestalt des schwer löslichen, tetragonalen Sulfats auskrystallisiert. Dasselbe wird mit kaltem Wasser, dann einmal mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 4.3 g. Das Salz ist, wie folgende Analyse zeigt, rein.

0.4170 g (neben Vitriolöl getrocknet, wobei das lufttrockene in 24 Stunden nur Spuren verloren hatte) ergaben nach Kochen mit Natron Kobaltoxyduloxyd, das in 0.2424 g CoSO_4 umgesetzt wurde, und ein Filtrat, welches zur Bestimmung der salpetrigen Säure diente. In früheren Analysen solcher Salze ist die salpetrige Säure niemals direkt bestimmt worden. Man hat sich mit einer Bestimmung

des Gesamtstickstoffes begnügt und dieselbe bisweilen durch eine Ammoniakbestimmung suppliert; beide dieser Bestimmungen sind aber eben in diesen Verbindungen mit Schwierigkeiten verknüpft.¹ Folgende Bestimmungsweise der salpetrigen Säure hat mir immer gute Resultate geliefert: Zum Filtrat und Waschwasser vom Kobaltoxydhydrat (etwa 300 ccm) wurde etwas mehr als nötig von einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung gesetzt. Dann wurde sofort und auf einmal mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und jetzt unter Umrühren etwa 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Hierdurch erwärmt sich die Flüssigkeit so weit, daß man sogleich mit einer Ammoniumoxalatlösung entfärben kann. Jetzt wird bis zu etwa 50—60° erwärmt und mit der Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

In der in Frage stehenden Analyse wurden 26.1 ccm einer Kaliumpermanganatlösung gebraucht, deren 100 ccm = 0.45149 g N_2O_5 entsprachen. Das Salz enthielt somit 28.26 % N_2O_5 .

0.5107 (desgl.) ergaben 0.2257 g $BaSO_4$ = 15.17 % SO_3 .

		Rechnung:	Gefunden:
N_2O_5	76	28.46	28.26
Co	59	22.09	22.13
$\frac{1}{2}SO_3$	40	14.98	15.17

Aus dem Croceosulfat werden das Nitrat und Chlorid leicht beim Kochen mit Wasser, der berechneten Menge Baryumsalz und ein wenig Essigsäure erhalten. Die Croceosalze, besonders das Nitrat, scheiden sich beim Erkalten des siedendheißen Filtrats annähernd vollständig ab. Beispielsweise ergaben 2 g Sulfat 1.8 g Nitrat.

Warum es mir zu thun war, Croceosalze leicht und sicher darstellen zu können, wird aus folgendem verständlich werden.

Meinen letzten Aufsatz in *dieser Zeitschrift*² schloß ich mit folgenden Worten: „Wie man aus Pentamminroseosalzen Xanthosalze darstellen kann, so liefern die Tetramminroseosalze GIBBS' Croceosalze.“ Damals hatte ich jedoch nur das Sulfat der so darstellbaren Salzreihe analysiert. Da das Salz schwer löslich war, tetragonal krystallisierte und dieselbe Zusammensetzung wie Croceosulfat hatte, fühlte ich mich berechtigt, die zwei Salze für identisch zu halten. Bei näherer Untersuchung und beim Vergleichen mit unzweifelhaften

¹ Vergl. GIBBS und GENTH: Researches on the ammonia-cobalt bases 1856, 6; F. ROSE: Untersuch. über ammon. Kobaltverbind., Heidelberg 1871, 49; ERDMANN (Journ. pr. Chem. 97, 398; 1866); S. M. JÖRGENSEN (das. [2] 18, 248).

² 2, 300.

Croceosalzen zeigte es sich indessen, daß die aus den Tetrammin roseokobaltsalzen abgeleiteten Salze allerdings isomer, aber keines wegs identisch mit den Croceosalzen von GIBBS sind. Wie die Dichlorotetramminkobaltsalze in zwei Formen, als Praseo- und als Violeosalze, auftreten, so ist dasselbe mit den Dinitrotetramminsalzen der Fall. Da nun GIBBS der einen dieser Reihen den Namen Croceosalze gegeben hat, so möchte ich der anderen den Namen Flavosalze geben, weil Salze von der Zusammensetzung, wie die welche GIBBS s. Z. mit diesem Namen bezeichnete, kaum existenz fähig sind. Als Ausgangsglied der Darstellung der Flavokobaltsalze habe ich das

Flavokobaltnitrat, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NO}_3$,

benutzt, welches leicht in folgender Weise erhalten wird: 10 g reine Karbonatotetramminkobaltnitrat¹ werden in einem kalten Gemisch von 100 ccm Wasser und 14 ccm verdünnter Salpetersäure (spez Gew. 1.244 bei 15°) gelöst. Zu der klaren Lösung, welche Tetrammin roseonitrat enthält, werden in Anteilen 20 g krystallisiertes Natrium nitrit gefügt. Wenn alles gelöst ist, erwärmt man einige Minuten im siedenden Wasserbade, bis die Flüssigkeit tief braungelb geworden. Dann wird sofort abgekühlt und zu der vollständig erkalteten Flüssigkeit etwa 130 ccm derselben verdünnten Salpetersäure gefügt. Beim Umrühren scheidet sich jetzt ein etwas schmutziggelbes Salz ab, gewöhnlich erstarrt das Ganze zu einem Magma von feinen Nadeln. Nach einigen Stunden Stehen wird filtriert. Der Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von saurem und neutralem Flavonitrat besteht, wird unter Saugen zuerst mit der genannten verdünnten Salpetersäure, dann mit Weingeist von 95%, welcher das saure Nitrat in neutrales überführt, bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem, neutralem Salz 9 bis 9.5 g. Da freie salpetrige Säure, wie unten näher gezeigt werden wird, das Salz allmählich zersetzt, ist es wichtig, bei Umbildung des Karbonatonitrats in Roseonitrat nicht einen größeren Überschuss an Säure zu verwenden, als angegeben. Das Salz ist sogleich sehr rein, kann jedoch aus mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertem, heißem Wasser umkrystallisiert und so in dicken gelbbraunen Prismen erhalten werden. Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°. In der Wärme wird es dunkler, beim Erkalten wieder heller.

¹ Diese Zeitschr. 2, 282.

0.4995 g verbrauchten zur Oxydation der salpetrigen Säure 40.8 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, deren 100 ccm = 0.13 790 g O = 0.32 751 g N_2O_3 entsprachen, hielten somit 26.73 % N_2O_3 .

0.3858 g, welche in 15 Stunden bei 98° nur Spuren verloren hatten, wurden mit Salz- und Schwefelsäure zersetzt und lieferten 0.2124 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
N_2O_3	76	27.05	26.73
Co	59	21.00	20.94

Das Flavonitrat löst sich in etwa 33 Teilen kaltem Wasser, während reines Croceonitrat etwa 400 Teile kalten Wassers zur Lösung bedarf. Schon hieraus folgt, daß die Salze nicht identisch sein können, was durch folgende Vergleichung ihrer Reaktionen nur bestärkt wird. Die Reaktionen sind für eine 2%ige Lösung von Flavonitrat und für eine kalt gesättigte (somit weit verdünntere) des Croceonitrats angegeben.

Verdünnte Salpetersäure fällt aus der Flavonitratlösung beim Stehen lange, flache, gelbbraune Nadeln des sauren Nitrats. Dieselben zeigen sich unter dem Mikroskope abgeschnitten unter einem Winkel von 60°, oder durch ein Doma von 120° begrenzt. — Das Croceonitrat liefert beim längeren Stehen ähnliche Nadeln, unter einem Winkel von 53° abgeschnitten, der durch ein Doma von 106° begrenzt. Bisweilen sind sie sehr kurz und regulären sechsseitigen Tafeln ähnlich.

Verdünnte oder konzentrierte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure fällt keine der Salzlösungen.

Ammoniumsulfat (1:5) fällt aus der Flavonitratlösung sehr bald einen gelben, glänzenden Niederschlag, ausschließlich aus kleinen tetragonalen Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, bestehend. Das Croceonitrat liefert beim Schütteln und kurzen Stehen gelbe, diamantglänzende tetragonale Tafeln.

Kaliumbijdodid fällt aus der Flavonitratlösung beim Schütteln oder Umrühren schwarze, undurchsichtige, gewöhnlich schief abgeschnittene, blanke Nadeln. Verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. — Selbst die, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte, gesättigte Lösung des Croceonitrats liefert mit Kaliumbijdodid fast sogleich einen mattglänzenden, zinnoberähnlichen Niederschlag, unter dem Mikroskope kurze, rektanguläre, oder durch ein flaches Doma begrenzte, flache Nadeln zeigend, nicht selten zu ähnlichen Aggregaten wie Chloropurpureokobaltplatinchlorid parallel verwachsen.

Natriumdithionat giebt mit Flavonitratlösung bald glänzende, gelbbraune, deutliche Nadeln, unter dem Mikroskope flach, gestreift

und unter einem Winkel von etwa 60° abgeschnitten erscheinend. Mit Croceonitratlösung erscheinen beim Stehen glänzende, dunkel gelbe Krystalle, unter dem Mikroskope grofse, scharf begrenzte, aber unregelmäfsig ausgebildete rhombische, oder eher monokline Formen zeigend.

Natriumgoldchlorid fällt aus der Flavonitratlösung bald einen braungelben, krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope vielerlei Aggregate unregelmäfsig ausgebildeter und gestreifter rhombischer Tafeln zeigend. — Aus der Croceonitratlösung erscheint sofort hellgelber, seidenglänzender Niederschlag, unter dem Mikroskope ausschließlich flache, schief abgeschnittene, gestreifte Nadeln zeigend.

Kaliumplatinchlorür scheidet aus der Flavonitratlösung beim Schütteln sofort einen gelbbraunen, deutlich krystallinischen Niederschlag ab. Unter dem Mikroskope zeigt derselbe rhombische Tafeln von 54° , jedoch häufig verzerrt, häufig den Seiten parallel gestreift, bisweilen zu gezahnten Nadeln verwachsen. — Die Croceonitratlösung wird erst nach längerem Stehen gefällt, und zwar höchst unvollständig. Der Niederschlag besteht aus rötlich-chamois gefärbten Krystallblättern, unter dem Mikroskope als ziemlich grofse, flache, unter einem Winkel von 56° abgeschnittene Nadeln erscheinend.

Natriumplatinchlorid fällt aus der Flavonitratlösung beim Schütteln fast sogleich einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag unter dem Mikroskope sehr schief abgeschnittene Nadeln zeigend. — Die kalt gesättigte Croceonitratlösung wird nicht gefällt. Die gesättigte Lösung in lauwarmem Wasser giebt dagegen bald einen gelben, glänzenden Niederschlag, unter dem Mikroskope flache Nadeln zeigend, durch ein Doma von etwa 127° begrenzt.

Fluorsiliciumwasserstoff fällt aus der Flavonitratlösung beim Schütteln bald einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope nicht selten wohlausgebildete rhombische Tafeln von 73° , oder Zwillinge solcher, häufig aber auch nur abgerundete knotige Aggregate zeigend. — Die Croceonitratlösung wird nicht gefällt.

Kaliumchromat fällt die Flavonitratlösung zitronengelb. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag sich, aus farnkrautähnlichen Aggregaten bestehend, aus unter geraden Winkeln zusammengewachsenen, gezahnten Nadeln gebaut. — Die Croceonitratlösung liefert beim Umrühren sofort einen zitronengelben Niederschlag, fast ausschließlich aus scharf begrenzten, quadratischen Tafeln bestehend.

Kaliumdichromat scheidet aus der Flavonitratlösung beim Schütteln bald orangegelbe, matt glänzende Blättchen aus; in lau

warmer Lösung entstehen gewöhnlich rhombische Tafeln von 79°. — Die Croceonitratlösung wird ebenfalls, besonders beim Umrühren, bald orangegelb gefällt. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag dünne Nadeln, häufig zu Kreuzen, Sternen und Rosetten verwachsen.

Ammoniumoxalat fällt die Flavonitratlösung gelbbraun kristallinisch. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag wohl ausgebildete schiefe Oktaeder. — Die Croceonitratlösung wird nicht gefällt.

Festes Kaliumjodid, reichlich auf einmal der Flavonitratlösung zugesetzt, bringt einen orangegelben Niederschlag hervor, unter dem Mikroskope lange Nadeln zeigend. — Die Croceolösung liefert unter denselben Umständen kleine schiefe Oktaeder.

Über das wesentlich verschiedene Verhalten der zwei Salzreihen gegen Natriumkobaltnitrit und gegen Kaliumdiamminkobaltnitrit, sowie beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird unten (§ 3,B und § 4) berichtet werden.

Dafs sowohl die Flavo- wie die Croceosalze Tetramminsalze sind, geht aus folgendem Verhalten mit voller Sicherheit hervor. Sowohl das Flavo-, wie das Croceonitrat lösen sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, das Croceosalz sogleich mit blutroter Farbe. Nach 12 Stunden sind beide Lösungen tief violett gefärbt, und wenn man jetzt unter guter Abkühlung konzentrierte Salzsäure zutropft, bis das Aufbrausen von Chlorwasserstoff schwach wird, so scheidet sich beim Stehen glänzend grünes Praseochlorid ab, und zwar aus beiden Lösungen so vollständig, dafs die obenstehenden Flüssigkeiten nach 48 Stunden fast ungefärbt erscheinen.

Einen direkten Übergang zwischen Croceo- und Flavosalzen, oder umgekehrt habe ich nicht auffinden können. Da aber beide Salzreihen beim Erwärmen mit Salmiak und Ammoniak in Xanthosalze übergehen, und da die letzteren unter geeigneter Einwirkung von salpetriger Säure, wie oben nachgewiesen, in Croceosalze übergehen, so können die Flavosalze durch die Xanthosalze in Croceosalze übergeführt werden. Der Übergang zu Xanthosalz geschieht übrigens nicht leicht. Werden aber je 2 g von den zwei Nitraten mit 25 ccm Salmiaklösung (1:15) im Wasserbade 4 bis 5 Stunden erwärmt und ab und zu Ammoniak zugesetzt, so scheidet sich nach Erkalten und Zusatz von 2 Volumen halbverdünnter Salzsäure aus beiden Lösungen reichlich Xanthochlorid ab, welches nach Waschen mit halbverdünnter Salzsäure, Auflösen in kaltem Wasser und Wiederabscheidung mit Salzsäure rein ist und sich durch alle Reaktionen

(s. u.) identifizieren läßt. Doch ist die Umbildung auch so kein vollständige. In Ammoniak allein (ohne Salmiak) lösen sich sowohl Flavo-, wie Croceonitrat und erscheinen nach Wegkochen des Ammoniak unverändert.

Von anderen Flavokobaltsalzen habe ich die folgenden untersucht.

Flavokobaltdinitrat, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NO}_3, \text{HNO}_3$. — Es ist hauptsächlich in Gestalt dieses Salzes, daß das Flavonitra bei seiner Darstellung mittelst verdünnter Salpetersäure abgeschieden wird. In reinem Zustande erhält man das saure Nitrat beim Auflösen von 2 g des normalen in 80 ccm kaltem Wasser und Versetzen der klaren Lösung mit 200 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4). Beim Stehen des Gemisches in kaltem Wasser scheidet sich das Dinitrat als prächtig glänzender, gelbbraune Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope ausschließlich Tafeln durch ein Doma von 120° abgeschnitten, zeigt. Nach 12stündiger Stehen wird die annähernd vollständige Fällung durch ein Bimssteinfiltrum filtriert, einmal mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen und durch Durchsaugen trockener Luft getrocknet. Zersetzt sich allmählich bei 100° . Wasser und Weingeist zersetzen schnell, letztere unter Rücklassung des normalen Salzes in matten Pseudomorphosen.

0.6550 g gebrauchten zur Neutralisation (mit Silbernitrat als Indikator) 3.74 ccm Natronlösung, deren 20 ccm = 0.405 g NaOH waren. Sie enthielte somit 18.3 % freie Salpetersäure (Rechnung 18.32).

Flavokobaltsulfat, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{SO}_4$. — Die Lösung von 2 g Nitrat in 70 ccm kaltem Wasser wird mit 15 ccm Ammoniumsulfatlösung (1:5) versetzt, worauf sich sofort ein reichlicher, etwas schmutziggelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet; mit kaltem Wasser, das nur wenig löst, unter Saugen zu waschen. Ausbeute 1,65 g. Läßt sich aus heißem, essigsaurem Wasser umkrystallisieren und wird dann als blanke, braungelbe tetragonale Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, erhalten. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl und nur Spuren bei 100° . Über offener Flamme erwärmt, verpufft es schwach.

0.4179 g gebrauchten zur Oxydation der salpetrigen Säure 36.7 ccm eine Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.32751 g N_2O_5), enthielten somit 28.76% N_2O_5 , und ergaben 0.2424 g CoSO_4 .

0.4477 g ergaben 0.2012 g BaSO_4 .

¹ Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 44, 64.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	22.09	22.08
N ₂ O ₃	76	28.46	28.76.

Flavokobaltchromat, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{CrO}_4$. — Aus der fast gesättigten kalten Nitratlösung scheidet normales Kaliumchromat annähernd die berechnete Menge des Flavochromats als gelben, körnig krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope als gezahnte Nadeln, häufig unter geraden Winkeln zu farnkrautähnlichen Aggregaten verwachsen, erscheinend. Das lufttrockene verliert nicht an Gewicht neben Vitriolöl.

0.4331 g lieferten 0.1230 g Co₂O₃ und 0.0616 g Cr₂O₃.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	21.28	21.58
Cr	52.5	9.47	9.76.

Flavokobaltdichromat, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$. — Wie das Chromat, nur mit Anwendung einer gesättigten Lösung von Kaliumdichromat erhalten. Sehr bald entsteht ein reichlicher, hell orangegelber Niederschlag, anscheinend aus ziemlich grossen, flachen Nadeln bestehend, welche unter dem Mikroskope als aus einem Netzwerk viel dünnerer gebaut erscheinen. Diese Krystalle verändern sich jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit bald, nach 24 Stunden vollständig, in weit weniger voluminöse, gelbbraune, kurze, dicke, scharf ausgebildete, wahrscheinlich monokline Prismen. Ausbeute sehr annähernd die berechnete. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4545 g ergaben 0.1073 g Co₂O₃ und 0.1072 g Cr₂O₃.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	18.02	17.98
2Cr	105	16.03	16.18.

Flavokobaltplatinchlorür, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. — Man löst 1 g Flavonitrat in 35 ccm kaltem Wasser und fällt mit 1 g Kaliumplatinchlorür, in 10 ccm Wasser gelöst. Der matt braungelbe, krystallinische Niederschlag scheidet sich sehr bald aus und wird zuerst mit einer gesättigten Lösung des Salzes, dann mit kaltem Wasser, in welchem letzterem er jedoch mit gelber Farbe etwas löslich ist, schliesslich mit Weingeist von 95% gewaschen. In Weingeist von 50% ist es nicht ganz unlöslich. Ausbeute 1.15 g (Rechnung 1.39). Verliert neben Vitriolöl nur Spuren.

0.5138 g ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.3783 g AgCl und 0.2326 g Co₂O₃ + Pt, welche in 0.3344 g CoSO₄ + Pt umgesetzt wurden, woraus 0.1295 g Pt erhalten wurden.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	15.23	15.03
Pt	195	25.16	25.20
4Cl	142	18.32	18.21.

Flavokobaltplatinchlorid, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{PtCl}_6$. — V
das Platinchlorür-Doppelsalz, nur mit Anwendung von 10 ccm ei
10%igen Lösung von reinem H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Gelbbraun
Nadeln. Ausbeute 1.2 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0.5028 g ergaben wie das Platinchlorür-Doppelsalz 0.5104 g AgCl, 0.20%
 $\text{Co}_3\text{O}_7 + \text{Pt}$, 0.2996 g $\text{CoSO}_4 + \text{Pt}$ und 0.1155 g Pt.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	13.95	13.95
Pt	195	23.08	22.97
6Cl	213	25.18	25.07.

Flavokobaltgoldchlorid, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{AuCl}_4$. — V
die zwei vorhergehenden, nur mit Anwendung von 15 ccm einer Lös
von Kaliumgoldchlorid, deren 1 ccm = 0.050 g Gold entsprach. Der
sofort entstehende, bräunlichgelbe, deutlich krystallinische Niedersch
zeigt unter dem Mikroskope bisweilen wohlausgebildete, kurze, sch
abgeschnittene Prismen, gewöhnlich aber vielfache, ziemlich gro
verästelte und gezahnte Aggregate. Leichter löslich als die z
Platinsalze (in der Croceoreihe ist das Umgekehrte der Fall), sel
in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich. Ausbeute 1.7 g (Re
nung 2.12). Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.5622 g lieferten nach Auflösen in warmem Wasser und einigen Tropf
verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von schwefliger Säure 0.1976 g Au;
dem Filtrat wurde, nach Wegkochen der schwefligen Säure, das Kobalt mit Na
gefällt und das schwarze Kobaltoxyd in 0.1565 g CoSO_4 umgesetzt. Das Fi
vom Kobaltoxyd lieferte 0.5750 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	10.57	10.64
Au	197	35.30	35.15
4Cl	142	25.48	25.31

§ 2. Zur Darstellung von Xanthokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe.

So leicht sich auch Xanthokobaltsalze bilden nach den
sprünglich von GIBBS und GENTH¹ angegebenen Darstellungswe
(Einleiten der aus Stärkemehl und Salpetersäure entwickelten r
Dämpfe in ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen oder

¹ *Researches*, 48.

neutrale, saure oder ammoniakalische Lösungen von Roseo- oder Purpureokobaltsalzen) und ebenfalls nach der von GIBBS¹ später angegebenen Methode (Einwirkung von überschüssigem Kaliumnitrit auf eine siedende, essigsaure Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid), so liefert keine dieser Weisen auch nur entfernt die berechnete Ausbeute, und zudem bilden sich oftmals gleichzeitig andere Verbindungen, welche die Reindarstellung der Xanthosalze erheblich erschweren. Ich will daher ein Verfahren mitteilen, welches nicht nur ungemein einfach in der Ausführung ist und sehr annähernd die berechnete Ausbeute an reinem Xanthochlorid liefert (aus welchem sich dann alle anderen Xanthosalze darstellen lassen), sondern welches auch in der Beziehung Interesse darbietet, daß sich als Übergangsglied das Chlorid einer mit den Xanthosalzen isomeren Salzreihe bildet. Ich gehe hier von dem in dem Handel vorkommenden, fast ganz reinen Chloropurpureokobaltchlorid aus. Man erwärmt 10 g desselben in einer Kochflasche über offener Flamme und unter häufigem Umschütteln mit 150 ccm Wasser und 25 ccm verdünntem (10%) Ammoniak, bis sich alles mit tief carmoisinroter Farbe gelöst hat. Die Flüssigkeit, welche nun alles Kobalt als basisches Pentamminroseochlorid enthält, wird von einer Spur abgeschiedenem schwarzen Kobaltoxyd abfiltriert, vollständig abgekühlt und jetzt so genau wie möglich mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Dann werden in der Flüssigkeit 10 g krystallisiertes Natriumnitrit gelöst, welches weder Gasentwicklung noch Niederschlag erzeugt.

Fügt man aber jetzt etwa 10 ccm halbverdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet sich fast alles Kobalt in Gestalt eines chamoisroten Niederschlages ab; derselbe ist feinpulverig und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus kleinen Sternen oder gezahnten Nadeln bestehend und vollständig homogen. Nachdem das Ganze ein paar Stunden in kaltem Wasser gestanden, hat der Niederschlag sich gesetzt, er wird abfiltriert und mit kaltem Wasser, das sehr wenig löst, dann mit Weingeist unter Saugen gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 9 bis 9,5 g. Dieses Salz muß wie Xanthokobaltchlorid zusammengesetzt sein, denn schon beim Stehen im trockenen Glase geht es im Verlaufe einiger Wochen ohne Gewichtsveränderung geradezu in letzteres Salz über. Auch beim Erwärmen für sich oder mit Wasser verändert es sich in Xanthochlorid. Zur Darstellung dessen aus dem chamoisroten Salze erwärmt man zweck-

¹ *Proc. Amer. Acad.* 10, 21.

mäßig 1 Teil desselben mit 10 Teilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak bis zum Auflösen und fügt jetzt unter Abkühlen 10 Theil konzentrierte Salzsäure hinzu, wo alles in Gestalt von Xanthochlorid ausfällt, und zwar so vollständig, daß man nach Waschen desselben mit Weingeist unter Saugen fast genau dasselbe Gewicht Xanthochlorid erhält, welches man an chamoisrotem Salz verwendete. Von dem so dargestellten Xanthokobaltchlorid ergaben:

0.3749 g (welche bei 100° nur Spuren verloren hatten) nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.4130 g $\text{AgCl} = 27.24\%$ Chlor (Rechnung 27.20).

Und von dem aus diesem Chlorid durch Fällern mit verdünnter Salpetersäure dargestellten Xantonitrat verbrauchten

0.4673 g (neben Vitriolöl getr.) zur Oxydation der salpetrigen Säure 17.5 ccm Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.32751 g N_2O_5) und enthielten somit 12.26% N_2O_5 (Rechnung 12.10).

Um unsere bisher ziemlich dürftigen Kenntnisse der Xanthokobaltsalze zu suppliern, teile ich die wichtigsten Reaktionen einer 2%igen (d. h. etwa gesättigten) Lösung von Xanthochlorid hier mit:

2 Volumen verdünnte Salpetersäure fällen fast vollständig. Der Niederschlag (Xanthonitrat) ist orangegelb und besteht aus kleinen, mikroskopischen Oktaedern, nicht scharf ausgebildet und oftmals vielfach verwachsen.

2 Volumen halbverdünnte Salzsäure fällen fast vollständig. Der Niederschlag ist dunkler orangegelb als der vorhergehende und zeigt unter dem Mikroskope recht scharf ausgebildete, schiefe Oktaeder.

2 Volumen halbverdünnte Bromwasserstoffsäure verhalten sich ebenso, aber die Oktaeder sind viel kleiner und gewöhnlich zu gekrümmten Nadeln und Aggregaten solcher verwachsen.

$\frac{1}{4}$ normale Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium scheidet aber sofort einen dunkelgelben Niederschlag von unter dem Mikroskope scharf ausgebildeten, schiefen Oktaedern ab.

Kaliumplatinchlorür erzeugt sogleich einen reichlichen krystallischen, chamoisgefärbten Niederschlag, aus deutlichen Nadeln bestehend, die sich unter dem Mikroskope als aus viel dünneren, federförmig verwachsenen gebaut zeigen. Die Fällung ist sicherlich ganz vollständig.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sofort reichlichen, ledergelben Niederschlag, der unter dem Mikroskope vielerlei Aggregate rhombischer Tafeln zeigt, häufig als gezahnte Nadeln gestaltet.

Wasserstoffsiliciumfluorid fällt fast sogleich glänzend krystallinisch. Bei reichlicher Flusksieselsäure ist die Fällung annähernd

vollständig. Unter dem Mikroskope groſse, rhomboidale Tafeln von 79° , jedoch sind die Seiten sehr häufig gekrümmt.

Wasserstoffgoldchlorid erzeugt beim Stehen deutliche, gelbbraune Nadeln; unter dem Mikroskope zeigen sie sich schief abgeschnitten und ziemlich dick.

Quecksilberchlorid fällt bald hellledergelbe, deutliche Nadeln. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben breit, schief abgeschnitten, häufig kreuzweise, oder schief farnkrautähnlich verwachsen.

Natriumdithionat giebt reichlichen, gelben Niederschlag deutlicher Nadeln.

Kaliumchromat fällt vollständig. Der zitronengelbe Niederschlag zeigt unter dem Mikroskope krummlinige, farnkrautähnliche Aggregate sehr kleiner, fast quadratischer Tafeln.

Kaliumdichromat giebt sehr bald einen reichlichen orangegelben Niederschlag. Unter dem Mikroskope zeigt derselbe zugespitzte Nadeln, gewöhnlich parallel zu vielerlei scharf gezahnten Aggregaten verwachsen.

Ammoniumoxalat fällt sehr bald und vollständig gelb und krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag rektanguläre Tafeln, häufig mit hervortretenden Diagonalen, nicht selten kreuzweise verwachsen, fast immer hohlmeiſselförmig ausgekehlt.

Kaliumferrocyanid (und ein Tropfen verdünnter Ammoniak; s. u.) giebt beim Umrühren sehr bald einen schön roten, krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskope schief abgeschnittene, oder durch ein Doma beendigte Prismen, oftmals zu schiefen Kreuzen, oder zu Sternen verwachsen.

Kaliumbiodid erzeugt bald einen dunkel kantharidenglänzenden Niederschlag von unter dem Mikroskope scharf ausgebildeten, wenn nicht zu dick, dichroitischen Prismen.

Über das Verhalten gegen Natriumkobaltdinitrit und Kaliumdiamminkobaltnitrit siehe unten § 3, B.

Indem ich hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Platinchloriddoppelsalzes, des Ferrocyanids¹ und des Fluorsilikats auf meine Abhandlung über die Xanthorhodiumsalze²

¹ Bei der Darstellung dieses schönen Salzes ist es zweckmäſsig, die Flüssigkeit ganz schwach ammoniakalisch zu halten. Ein einzelner Tropfen ganz verdünnten Ammoniaks reicht gewöhnlich hin, die Bildung eines häufig gleichzeitig entstehenden, bräunlich-grauen Pulvers zu verhindern, von dem die Krystalle sonst durch Schlämmen zu befreien sind.

² Journ. pr. Chem. [2] 34, 416, 413 (Not.), 421 (Not.)

verweise, füge ich nur noch ein paar Worte über die Xanthokobaltsulfate hinzu.

Saures Xanthokobaltsulfat, $4(\text{NO}_2) \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$
 — Löst man 1 g Xanthochlorid in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen, und versetzt man die klare Lösung mit 60 ccm Weingeist von 95%, so wird so annähernd alles Kobalt als gelber voluminöser Niederschlag gefällt, unter dem Mikroskope ausschließlich als aus langen, dünnen Nadeln bestehend erscheinend. Der Niederschlag ist zuerst mit einer Gemenge von 1 Volumen verdünnter Schwefelsäure und 3 Volumen Weingeist von 95% chlorfrei, dann mit absolutem Weingeist (reiner Weingeist von 95% zersetzt schon teilweise) säurefrei zu waschen und sogleich neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute 1,3 g.

0.4915 g ergaben 0.2125 g CoSO_4 .

0.5204 g (andere Darstellung) lieferten 0.2240 g CoSO_4 .

	Rechnung:	Gefunden:
4 Co 236	16.41	16.45 16.38.

Normales Xanthokobaltsulfat, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5 \cdot \text{SO}_4$, wird leicht aus dem vorhergehenden Salze erhalten, das zu diesem Zwecke nur ein paarmal mit Weingeist unter Saugen gewaschen wird. Dann wird es in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung mit $\frac{1}{2}$ Volumen Weingeist gefällt. Der Niederschlag läßt sich mit Weingeist von 95% sehr leicht säurefrei waschen. Er ist ganz pulverig und erscheint unter dem Mikroskope aus sehr kleinen, kurzen Prismen bestehend. Die Ausbeute ist der ursprünglich angewandten Menge Xanthochlorid gleich. Das Salz reagiert neutral, ist chlorfrei und wasserfrei und läßt sich aus 25 Teilen heißem, schwach essigsaurem Wasser umkrystallisieren. So werden $\frac{4}{5}$ als gelbbraun schön krystallinisches Salz gewonnen.

Daß das obenerwähnte chamoisrote Salz, welches ich vor Hand Nitritokobaltchlorid nennen will, von dem Xanthokobaltchlorid ganz verschieden ist, geht schon aus seiner Schwerlöslichkeit hervor. Während 1 Teil Xanthokobaltchlorid sich in etwa 50 Teilen kaltem Wasser löst, bedarf 1 Teil Nitritokobaltchlorid in frisch dargestelltem Zustande etwa 200 Teile kalten Wassers zur Lösung. Länger aber das Präparat gestanden hat, um so leichter löslich wird es sich, bis es zuletzt von 50 Teilen kalten Wasser gelöst wird, was es nämlich vollständig in Xanthochlorid übergegangen ist. Dabei wird es immer mehr gelb. Die Lösung des frischen Salzes ist rötlich gelb, nicht wie die des Xanthosalzes rein gelb, und liefert mit solch

Reagentien, durch welche sie sofort gefällt wird — denn in gelöstem Zustande geht das Salz noch leichter als in trockenem in Xanthochlorid über — eigentümliche Reaktionen. So erzeugt Kaliumplatinchlorür beim Umrühren einen fast scharlachroten Niederschlag (unter dem Mikroskope zeigt derselbe sich aus rektangulären Prismen, bisweilen aus quadratischen Tafeln bestehend, gewöhnlich jedoch wenig gut ausgebildet). Wasserstoffplatinchlorid giebt sofort einen hoch-, fast scharlachroten Niederschlag (unter dem Mikroskope rhombische Tafeln von 85° , somit fast quadratisch). Kaliumdichromat liefert sehr bald einen orangefarbenen, ziemlich voluminösen Niederschlag (unter dem Mikroskope breite Blätter, wahrscheinlich eigentlich rektangulär, aber unregelmäßig ausgebildet und verwachsen). Kaliumdiamminkobaltnitrit erzeugt einen reichlichen, körnig krystallinischen, wie Schwefelantimon gefärbten Niederschlag (unter dem Mikroskope nicht wohl ausgebildete, gezahnte Nadeln). Festes Ammoniumnitrat giebt eine fast vollständige, hoch- bis scharlachrote Fällung (unter dem Mikroskope oktaederähnliche Krystalle). Dagegen fällt Fluorsiliciumwasserstoffsäure erst nach längerem Stehen, und der Niederschlag besteht aus dem leicht erkennbaren Xanthokobaltfluorsilikat. Ähnlich verhält sich die frisch bereitete Chloridlösung gegen Ammoniumoxalat und gegen Quecksilberchlorid.

Daß das Nitritochlorid kein Roseosalz ist, was die Farbe sonst wohl andeuten könnte, geht erstens daraus hervor, daß es wasserfrei ist, und daß der Übergang in Xanthochlorid ohne namhafte Gewichtsveränderung vor sich geht. Aber die obenerwähnten Reaktionen sind auch nicht die der Roseosalze, und das Salz verhält sich gegen Reagentien insofern wie ein Purpureosalz, als offenbar nur die zwei Chloratome, nicht aber die Gruppe NO_2 , leicht mit anderen Radikalen vertauscht werden können. Eine Isomerie, wie die zwischen den Praseo- und Violeosalzen, zwischen den Croceo- und Flavosalzen ist natürlich möglich, scheint mir aber wegen des so überaus leichten Überganges in Xanthosalz weniger wahrscheinlich. Eher wäre wohl zu vermuten, daß das Nitritochlorid und die entsprechenden Salze die Gruppe O.NO in der Purpureostellung enthalten, während die Xanthosalze wirkliche Nitropurpureosalze darstellen. Leider läßt sich diese Vermutung kaum experimentell prüfen, eben weil die fraglichen elektronegativen Radikale zweifellos in der Purpureostellung vorhanden und deshalb den gewöhnlichen Reagentien nicht zugänglich sind.

Da das Nitritochlorid sich nicht reinigen läßt, ist es von Wichtigkeit, die obengenannten relativen Mengen bei der Darstellung zu

verwenden. Als Reinheitsprobe ist, wegen des eigentümlichen Überganges des Salzes in Xanthosalz, eine Chlorbestimmung hinreichend. Bei den genannten relativen Mengen findet man den richtigen Chlorgehalt (27.2%), wogegen ein Präparat, das mit 20 g Natriumnitrit dargestellt worden war, nur 26.3% ergab, indem es selbstverständlich ein wenig N_2O_3 statt Chlor enthielt. Umgekehrt zeigte ein Präparat, das mit nur 5 g Natriumnitrit bereitet war, einen Chlorgehalt von 28.0%, indem dasselbe einige Procente Chloropurpureochlorid enthielt.

§ 3. Über Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ ^{III}

Die hervortretende Bedeutung in theoretischer Beziehung, welche WERNER solchen Verbindungen beigelegt hat, veranlaßte mich, einige solche Salze etwas genauer zu untersuchen, um so mehr, als F. ROSES Dichrokobaltchlorid und ERDMANNS Triamminkobaltnitrit bisher ganz unerklärt dastehen. Indessen bedürfen und verdienen besonders die eigentlichen Triamminkobaltsalze eine gründlichere Erforschung, als ihnen im folgenden zu teil geworden, indem ich mich damit begnügen mußte, über die wichtigsten Hauptpunkte ihrer Konstitution und ihrer gegenseitigen Beziehungen einige Klarheit zu gewinnen.

A. Von zwei isomeren Verbindungen $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

1. Luteorhodium-Rhodiumchlorid, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, RhCl_3 . — Selbst eine ganz verdünnte Lösung von Luteorhodiumchlorid wird sogleich und sicherlich vollständig durch wässriges Natriumrhodiumchlorid gefällt. Der Niederschlag ist blaßrot und selbst bei starker Vergrößerung anscheinend gänzlich amorph. Löst man aber 1 g Luteorhodiumchlorid in etwa 600 ccm halbverdünnter Salzsäure und versetzt die siedende Lösung mit einem siedendheißen Gemisch von 30 ccm einer Natriumrhodiumchloridlösung, welche in 1 ccm 0.015 g Rhodium enthält, mit 170 ccm halbverdünnter Salzsäure, so scheidet sich der Niederschlag zwar ebenfalls sogleich und wahrscheinlich vollständig ab; derselbe ist aber jetzt krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus sehr kleinen, häufig kreuzweise verwachsenen Nadeln bestehend. Während die amorphe Fällung beim vollständigen Auswaschen durchs Filter geht, ist dies mit dem krystallinischen Niederschlag nicht der Fall. Letzterer läßt sich mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzen, ohne Chlorwasserstoff abzugeben. Selbst bei höherer Temperatur ist die Ein-

wirkung nicht stark, und hat man nicht zu lange erhitzt, so scheidet das Salz sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab.

0.4069 g (bis 100°, wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.1610 g Rh und 0.6656 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
2Rh	206	39.54	39.56
6Cl	213	40.88	40.46.

2. Chloropurpureorhodium-Rhodiumchlorid, $3\text{Cl}.\text{Rh}(\text{NH}_3)_5.\text{Cl}_2, 2\text{RhCl}_3$. — 2 g reines Chloropurpureorhodiumchlorid wurden in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 36 ccm obiger Lösung von Natriumrhodiumchlorid gefällt. Der Niederschlag ist blaßroth, zeigt sich unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch, kann jedoch mit kaltem Wasser gewaschen werden, ohne durchs Filtrum zu gehen. Die Fällung ist bei weitem nicht vollständig. Aus dem Filtrate kann indessen das vorhandene Chloropurpureochlorid durch konzentrierte Salzsäure abgeschieden werden. Auch dieses Doppelsalz verträgt Erhitzen im Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure, ohne Chlorwasserstoff zu entwickeln.

0.2325 g (bei 100°, wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.0917 g Rh = 39.44%, und 0.3800 g AgCl = 40.47% Chlor (Rechnung wie bei vorhergehendem).

B. Von acht isomeren Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$.

GIBBS¹ hat zuerst hervorgehoben, daß die Doppelsalze, welche Luteo-, Xantho- und Croceokobaltsalze mit Natriumkobaltidnitrit und Kaliumdiamminkobaltnitrit bilden, isomer sein müssen. Von solchen Salzen hatte SADTLER² schon Luteo- und Xanthokobalt-Kobaltidnitrit dargestellt, jedoch nur das erstere analysiert. GIBBS selbst stellte Luteo-, Xantho- und Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit dar. Er meint zwar, auch Xanthokobalt-Kobaltidnitrit dargestellt zu haben³. Da er aber dasselbe aus Nitratopurpureokobaltnitrat erhielt und angiebt, das Doppelsalz enthalte auf 2 Atome Co $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , während das wirkliche Xanthokobalt-Kobaltidnitrit wasserfrei ist, kam es mir wahrscheinlicher vor, daß das von GIBBS beschriebene Salz ein Nitratopurpureosalz sei. Allerdings sagt GIBBS, daß es die Reaktionen der Xanthosalze „distinctly“ giebt, aber weder welche, noch wie er dieselben ausgeführt hat bei diesem „selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslichen“ Salz. Es schien mir daher wohl

¹ *Proceed. Amer. Acad.* 10, 11; 11, 31. — ² *Sill. Amer. Journ.* [2] 49, 198.

³ *L. c.* 11, 8 u. 35.

möglich, daß das ursprüngliche Salz ein Nitratopurpureosalz sei, das sich aber schon unter dem Einfluß der Reagentien in ein Xanthosalz verändert. So verhält sich nun eben die Sache. Fällt man eine frisch und kalt bereitete gesättigte Lösung von Nitratopurpureokobaltnitrat (wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes wandte ich 1 l derselben an) mit Natriumkobaltnitrit (wie unten angegeben bereitet), so entsteht fast sogleich ein hochroter krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskope ausschließlich aus kleinen, an beiden Enden geklüfteten Nadeln bestehend erscheint, und der nach untenstehenden Analysen und Reaktionen zweifellos Nitratopurpureokobalt-Kobaltnitrit, $[\text{NO}_3 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_3)_5]_3 \cdot [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist. Es wurde mit kaltem Wasser, das sehr wenig löst, dann mit Wein-geist gewaschen und an der Luft getrocknet.

0.4090 g verloren neben Vitriolöl langsam 0.0102 g und ergaben, nach Kochen mit Natron, 0.1201 g Co_2O_3 , und ein Filtrat, das zur Oxydation 32.8 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.43106 g N_2O_5), gebrauchte.

		Rechnung:	Gefunden:	GIBBS fand:
5 Co	295	22.28	22.32	22.38
6 N_2O_5	456	34.45	34.57	
30 N	420	31.72		31.87
2 H_2O	36	2.68	2.49	

Hier ist es recht deutlich, wie unvollständig Analysen solcher Salze sind, wenn die salpetrige Säure nicht bestimmt wurde. Denn die Bestimmungen von GIBBS entsprechen völlig meiner Formel, während die Formel von GIBBS 43.15% N_2O_5 erfordert. Zudem läßt es sich sehr hübsch in einem Versuche nachweisen, sowohl daß das Salz ein Kobaltnitrit, wie daß es ein Nitratopurpureosalz ist. Wird es nämlich mit einer Thalliumsulfatlösung geschüttelt, so wird es schön scharlachrot unter Bildung von unlöslichem Thalliumkobaltnitrit, eine Reaktion auf Kobaltnitrite, welche wir GIBBS verdanken, aber das Filtrat enthält nun Nitratopurpureokobaltsulfat, welches, da Thallium ein sehr leicht lösliches Dithionat bildet, hier sogleich durch Zusatz von Natriumdithionat nachgewiesen wird, wodurch fast jede Spur Kobalt in Gestalt von dem sehr charakteristischen Nitratopurpureodithionat¹ gefällt wird. Erwärmt man dagegen das ursprüngliche Salz mit Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, so löst es sich leicht, geht aber gleichzeitig in Xanthosalz über. Nach Abkühlen fällt nun Salzsäure Xanthochlorid, das nach gehöriger Reinigung durch alle Reaktionen nachgewiesen werden kann (z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 , K_4FeCy_6 u. s. w.).

¹ Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 243.

Von Xantho- und Croceokobaltsalzen gelang es GIBBS nicht, Kobaltidnitrite darzustellen, weil es kaum möglich ist, Natriumkobaltidnitrit ohne Überschufs von Natriumnitrit darzustellen, und doch ist dies nach GIBBS unumgänglich notwendig, weil die neu-gebildeten Doppelsalze durch Natriumnitrit sehr leicht zersetzt werden. Ich muß gestehen, daß ich diese Schwierigkeit gar nicht empfunden habe. Die Lösung von Natriumkobaltidnitrit, mit welcher ich gearbeitet habe, wurde ganz einfach aus säurefreiem Kobaltchlorid und krystallisiertem Natriumnitrit nach folgender Gleichung bereitet: $\text{CoCl}_2 + 7\text{NaNO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ und in einer solchen Konzentration, daß 100 ccm 1.7 g Kobalt enthielten. Das Stickoxyd entweicht bei starkem Umrühren. In der Regel wurde die Lösung in frisch bereitetem Zustande verwendet; sie zersetzt sich übrigens nicht leicht und ist wenigstens noch nach mehreren Wochen verwendbar.

Mein Zweck bei der Darstellung folgender acht Doppelsalze war, wie schon in der Einleitung bemerkt, dieselben mit ERDMANNS Triamminkobaltnitrit zu vergleichen. Daher habe ich den Eigenschaften der Salze viel Aufmerksamkeit widinen und besonders durch bestimmt angegebene Reaktionen die einzelnen Bestandteile dieser einander so ähnlichen Salze nachweisen müssen.

1. Luteokobalt-Kobaltidnitrit, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{NO}_2)_6\text{Co}$. — Zur Darstellung wurde eine Lösung von 2 g Luteochlorid in 500 ccm kaltem Wasser mit 30 ccm der genannten Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ gefällt. Hierbei wird sicherlich alles Luteosalz als gelber pulveriger Niederschlag abgeschieden. Unter dem Mikroskope zeigt er ganz kleine, farnkrautähnliche Aggregate, häufig zu Kreuzen, Sternen u. a. verwachsen. Mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Fast ganz unlöslich in kaltem Wasser.

0.4444 g ergaben 0.2770 g CoSO_4 und gebrauchte 45.4 ccm Kaliumpermanganatlösung, deren 100 ccm = 0.45149 g N_2O_5 waren.

	Rechnung:	Gefunden:
2Co 118	23.79	23.73
3N ₂ O ₅ 228	45.97	46.00

Das trockene Salz wird, mit Thalliumsulfat geschüttelt, beim Stehen scharlachrot (von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Th}_3$). Wird es mit kalter, halb verdünnter Salzsäure hingestellt, so entwickelt sich salpetrige Säure, und es geht Kobalt in die Lösung. Der gelbe Rückstand ist Luteochlorid, der, mit halb verdünnter Salzsäure und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, nach Auflösen in

kaltem Wasser die gewöhnlichen Luteosalzreaktionen (mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$; HNO_3 ; K_3FeCy_6 ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$ u. s. w.) giebt.

2. Xanthokobalt-Kobaltidnitrit, $[\text{NO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$. Aus der Lösung von 2 g Xanthochlorid in 100 ccm kaltem Wasser scheiden 20 ccm obiger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ fast sogleich einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag ab. Unter dem Mikroskope schieß abgeschnittene Nadeln, häufig hohlmeißelförmig ausgekehlt, oder zu geklüfteten Zwillingen parallel verwachsen. Letztere sind nicht selten wieder zu Kreuzen und Sternen verwachsen. Wird wie das Luteosalz gewaschen, ist aber nicht so schwer löslich. Das lufttrockene verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren.

0.4234 g (neben Vitriolöl getrocknet) ergaben 0.1306 g $\text{Co}_6\text{O}_7 = 23.44\%$ Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 42.7 ccm obiger Chamäleonlösung (= 45.54% N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

Mit Thalliumsulfat wird das Salz scharlachrot. Wie das Luteosalz mit halbverdünnter Salzsäure behandelt, liefert es reines Xanthochlorid, durch die Reaktionen mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, HNO_3 , HCl , H_2SiF_6 , K_2PtCl_4 und K_4FeCy_6 als solches nachgewiesen.

3. Croceokobalt-Kobaltidnitrit, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3 \cdot (\text{NO}_2)_6\text{Co}$. — Aus der Lösung von 1 g Croceochlorid in 100 ccm lauwarmem Wasser scheiden 5 ccm obiger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ beim Erkalten und Umrühren bald einen reichlichen, orangeroten, glänzend krystallinischen Niederschlag aus. Wie die vorhergehenden zu waschen. Unter dem Mikroskope zeigt er rhombische Tafeln von annähernd 60° , fast regelmäßige sechsseitige Tafeln und Prismen mit verschiedenen Kombinationen. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4460 g ergaben 0.1406 g Co_6O_7 (23.83% Co, Rechnung 23.73) und verbrauchten 44.7 ccm obiger Chamäleonlösung = 45.3% N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Wird mit Thalliumsulfat sehr bald scharlachrot. Schon die kaltwässerige Lösung des Doppelsalzes giebt mit Kaliumbiodid sehr bald das rote Croceoperiodid in dessen gewöhnlichen Formen und mit Natriumgoldchlorid ebenfalls sehr bald hellgelbe, glänzende, schieß abgeschnittene Nadeln. Die Lösung in lauwarmem Wasser giebt mit Kaliumchromat beim Umrühren einen gelben Niederschlag von tetragonalen Tafeln und Pyramiden.

4. Flavokobalt-Kobaltidnitrit, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3 \cdot (\text{NO}_2)_6 \cdot \text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — In einer Lösung von 2 g Flavonitrat in 80 ccm kaltem Wasser bringen 10 ccm obiger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ sogleich oder beim kürzeren Stehen keinen Niederschlag hervor. Aber Umrühren mit dem Glasstabe erzeugt so reichlich, daß die

Flüssigkeit fast erstarrt, einen prachtvollen, goldfarbenen und goldglänzenden, blättrig krystallinischen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope als aus großen, scharf begrenzten rhombischen Tafeln von 112° oder 56° bestehend zeigt. Wird unter Saugen mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Verliert neben Vitriolöl 2 Mol. Wasser.

0.4398 g (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl 0.0169 g, ergaben 0.1338 g Co_3O_4 und verbrauchten 42.8 ccm obiger Chamäleonlösung.

0.4115 g (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0150 g und lieferten 0.2472 g CoSO_4 .

Rechnung:			Gefunden:	
4Co	236	22.96	23.12	22.87
6N ₂ O ₃	456	44.36	43.94	—
2H ₂ O	36	3.50	3.62	3.65

Wird mit Thalliumsulfat bald scharlachrot. Die Lösung des Doppelsalzes in lauwarmem Wasser liefert mit K_2PtCl_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ die unter Flavosalze (S. 164) beschriebenen Reaktionen mit voller Sicherheit.

5. Luteokobalt-Diamminkobaltnitrit, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2]_2$. — 0.5 g Luteochlorid, in 100 ccm siedendem Wasser gelöst, liefert mit 2 g Kalium-Diamminkobaltnitrit, in derselben Menge fast siedenden Wassers gelöst, fast sogleich dieses Doppelsalz als orangegelben, körnig krystallinischen Niederschlag. Derselbe zeigt unter dem Mikroskope kleine gezahnte Nadeln, anscheinend aus ineinandergeschobenen Oktaedern bestehend und nicht selten kreuzweise verwachsen. In kaltem Wasser fast unlöslich, selbst in kochendem schwer löslich. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.6035 g ergaben 0.1859 g Co_3O_4 ($= 23.39\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 61.0 ccm obiger Chamäleonlösung ($= 45.64\%$ N₂O₃; Rechnung 45.97).

Wird das Salz mit einer warmen, starken Ammoniumnitratlösung geschüttelt, so hält das Filtrat so viel Ammonium-Diamminkobaltnitrit, daß es mit Sicherheit das charakteristische Silbersalz abscheidet. — Wird es mit halbverdünnter Salzsäure stehen gelassen, so zersetzt sich allmählich der Säurerest $(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2$, unter Rotfärbung der Flüssigkeit und Geruch nach salpetriger Säure. Wird die rote Flüssigkeit durch frische, halb verdünnte Salzsäure ersetzt und dieses einigemal etwa je zwei Stunden wiederholt, so bleibt schliesslich ein Rückstand von Luteochlorid, welcher, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, eine wässrige Lösung giebt, welche mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 +$ verdünnter H_2SO_4 , K_3FeCy_6 die gewöhnlichen Luteosalzreaktionen

liefert. Da der Luteorest im Salze nicht einmal $\frac{1}{6}$ vom Gewichte des Salzes beträgt, so dürfen zu diesem Versuche nicht allzu geringe Mengen des Salzes genommen werden.

6. Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit, $[\text{NO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot [(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_2]_2$. — Zu einer Lösung von 2 g Kalium-Diamminkobaltnitrit in 100 ccm lauwarmem Wasser wird 1 g Xanthochlorid, in 50 ccm kaltem Wasser gelöst, gesetzt. Das Doppelsalz scheidet sich allmählich als körnig krystallinischer, orangegelber Niederschlag aus, unter dem Mikroskope ziemlich große Oktaeder zeigend, welche bisweilen zu grob gezahnten Nadeln verwachsen sind, bisweilen sich zu quadratischen Tafeln mit stark hervortretenden Diagonalen zusammenziehen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4793 g ergaben 0.1503 g Co_3O_7 ($= 23.83\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 49.2 ccm obiger Chamäleonlösung ($= 46.34\%$ N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

Mit Ammoniumnitrat wie das Luteosalz behandelt, giebt es mit Silbernitrat ERDMANNS Silbersalz. Mit halb verdünnter Salzsäure erhält man weit leichter als bei dem Luteosalz einen gelben Rückstand, der aus Xanthochlorid besteht, und, wie das ähnlich dargestellte Luteochlorid gereinigt, die gewöhnlichen Reaktionen der Xanthosalze mit K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ und K_4FeCy_6 lieferte.

7. Crocekobalt-Diamminkobaltnitrit, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$. — Wird sogleich als orangegelber krystallinischer Niederschlag aus einer heißen verdünnten Croceochloridlösung mit einer verdünnten Lösung von Kalium-Diamminkobaltnitrit abgeschieden. Zeigt unter dem Mikroskope kurze, gewöhnlich an beiden Enden zerklüftete Nadeln. Fast ganz unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4358 g lieferten 0.1377 g Co_3O_7 ($= 24.01\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 44.4 ccm obiger Chamäleonlösung ($= 46.00\%$ N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

Die Lösung des Salzes in lauwarmem Wasser liefert mit KJ_2 das gewöhnliche rote Perjodid, hier jedoch wegen der großen Verdünnung ausschließlich in kurzen isolierten Prismen. Aber weder mit KAuCl_4 , noch mit K_2CrO_4 können hier sichere Reaktionen erhalten werden, weil das Salz so schwer löslich ist, daß es beim Erkalten unverändert auskrystallisiert. Um den Croceorest im Salze sicher nachweisen zu können, habe ich daher ein ähnliches Verfahren eingeschlagen, wie bei den entsprechenden Luteo- und Xanthosalzen, nur mit Anwendung verdünnter Salpetersäure statt Salzsäure. Beim

Stehenlassen des Salzes unter verdünnter Salpetersäure zersetzt sich nämlich der Diamminkobaltnitritrest allmählich, indem die Flüssigkeit rotbraun wird und nach salpetriger Säure riecht, während der Croceorest in Croceokobaltdinitrat übergeht, das in verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Man kann den Übergang verfolgen, wenn man mit einigen Stunden Zwischenraum die obenstehende Flüssigkeit durch reine Säure ersetzt und dabei eine Probe des Salzes herausnimmt. Unter dem Mikroskope zeigt dieselbe dann die gelben zerklüfteten Nadeln, mit immer mehr rötlicheren sechsseitigen Tafeln oder Oktaedern des Croceodinitrats vermischt. Nach 24 Stunden ist alles in letzteres übergegangen. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand unter Saugen zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist von 70—80% säurefrei gewaschen, wobei das Dinitrat in normales Croceonitrat übergeht. Letzteres, an der Luft getrocknet, liefert eine wässrige Lösung, die mit KJ_2 , KAuCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2CrO_4 nun die gewöhnlichen Croceosalzreaktionen giebt. Selbst die verdünnte Lösung erzeugt mit Kaliumdiamminkobaltnitrit sehr bald das ursprüngliche Salz in den gewöhnlichen zerklüfteten Nadeln.

8. Flavokobalt-Diamminkobaltnitrat, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4$. $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$. Aus Lösungen von Flavokobaltnitrat fallen solche von Ammonium- oder Kalium-Diamminkobaltnitrit das Doppelsalz als gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag, mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Selbst eine halbprozentige Lösung von Flavonitrat wird nach kurzer Zeit gefällt. Aber während alle die vorhergehenden Doppelsalze in der einen oder anderen besonders charakteristischen Krystallform auftraten, ist dieses Salz in dieser Beziehung ein wahrer Proteus, der selbst unter wenig abweichenden Bedingungen höchst verschiedene Gestalten zeigt. Beispielsweise will ich nur anführen, daß eine 2%ige Lösung von Flavonitrat mit einer 4%igen von Ammonium-Diamminkobaltnitrat einen matten, hellbraungelben, körnig krystallinischen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskope bisweilen Warzen feiner Nadeln, bisweilen ziemlich undeutliche Aggregate rhombischer Tafeln zeigt; bisweilen sind letztere deutlicher und von einem Winkel von etwa 64° . In einer 1%igen Lösung von Flavonitrat erscheint der Niederschlag langsamer, ist glänzender und zeigt fast ausschließlich die genannten Tafeln, doch sind dieselben selten gut ausgebildet und die Messungen nur annähernd. Aber schon in einer $\frac{2}{3}$ %igen Lösung des Nitrats zeigen sich andere Formen,

wesentlich rektanguläre Tafeln mit allen vier Ecken fast unter 45° abgeschnitten. Aus einer $1\frac{1}{2}\%$ igen Lösung sind die Tafeln fast quadratisch, doch sind die Ecken unter etwa 45° schwach abgeschnitten. Aus einer heißen, 2% igen Lösung des Nitrats, mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure und derselben Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit versetzt, bildeten sich wieder andere Formen, zum Teil allerdings rechtwinkelige, aber schlecht ausgebildete Tafeln, zum Teil aber auch und häufig lange, gegliederte Nadeln, nicht selten gekrümmt und zu besenförmigen Aggregaten von wenigen Strahlen verwachsen. Ohne Essigsäure entstehen fast ausschließlich die letzten, zugleich aber rhombische Tafeln von 64° . Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei Anwendung von Kaliumdiamminkobaltnitrit. Das lufttrockene Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl.

0.4318 g ergaben 0.1363 g Co_2O_3 ($= 24.03\%$ Co; Rechnung 23.79) und verbrauchten 43.5 ccm obiger Kaliumpermanganatlösung ($= 45.50\%$ N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

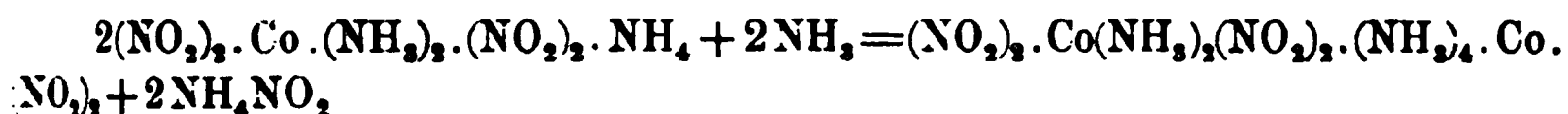
0.4100 g (einer anderen Darstellung) ergaben 0.2572 g CoSO_4 ($= 23.88\%$ Co) und gebrauchten 41.4 ccm derselben Chamäleonlösung ($= 45.59\%$ N_2O_5).

Werden 0.2 g des Salzes in 25 ccm warmem Wasser und 1 Tropfen verdünnter Essigsäure gelöst, so bleibt die Flüssigkeit klar, selbst nach vollständigem Erkalten, und giebt nun mit Silbernitrat beim Stehen einen nicht geringen Niederschlag von Silberdiamminkobaltnitrit in den allerdings ziemlich variierenden, aber recht charakteristischen Formen dieses Salzes. Wird das Flavokobaltdoppelsalz genau wie die vorhergehende Verbindung mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht es weit schneller als jene in saures Flavonitrat über, welches, nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Weingeist (der in neutrales Nitrat verwandelt) und Trocknen an der Luft, sich in etwa 40 Teilen Wasser löst und nun mit KJ_2 , K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 und $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ die Reaktionen des Flavonitrats mit aller Schärfe liefert.

Dieses Doppelsalz hat ein besonderes Interesse dadurch, daß es aus Diamminkobaltnitrit ohne Mitwirkung von Flavosalzen und ebenfalls aus Flavosalzen ohne Mitwirkung von Diamminkobaltnitriten gebildet werden kann, was die nahe genetische Beziehung zwischen diesen zwei Salzreihen recht klarlegt.

a) Versetzt man 2 g Ammonium- oder Kaliumdiamminkobaltnitrit mit 1 ccm 20% igen Ammoniaks, erhitzt bis gegen Kochen und übersättigt jetzt die Flüssigkeit schwach mit Essigsäure, so

scheiden sich bei freiwilligem Abkühlen ziemlich groſse, gelbbraune Blätter aus, welche unter dem Mikroskope als recht wohl ausgebildete, längliche, sechsseitige Tafeln erscheinen, von einer rhombischen Tafel von 64° und 116° abgeleitet. Nach vollständigem Abkühlen wird der Niederschlag unter Saugen mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1.3 bis 1.45 g. Nach der Gleichung:

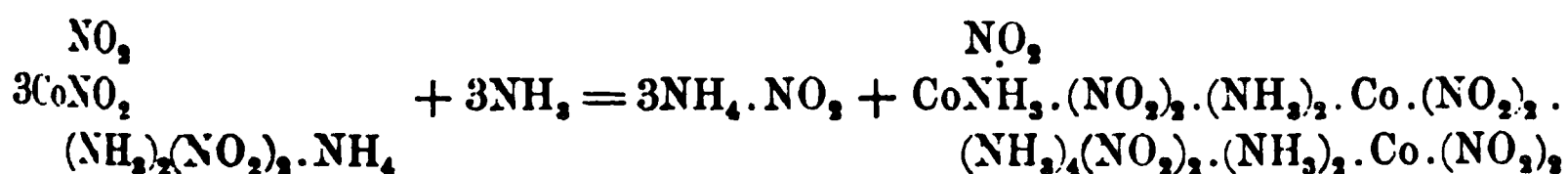


berechnen sich 1.68 g.

0.4895 g (neben Vitriolöl getrocknet, wobei das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.1552 g Co_2O_3 ($= 24.09\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 49.4 ccm obiger Chamäleonlösung $= 45.5\%$ N_2O_5 (Rechnung 45.94).

0.3949 g (desgl., aus einer anderen Darstellung) ergaben nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, Eindampfen und Glühen 0.2476 g CoSO_4 ($= 23.86\%$ Co).

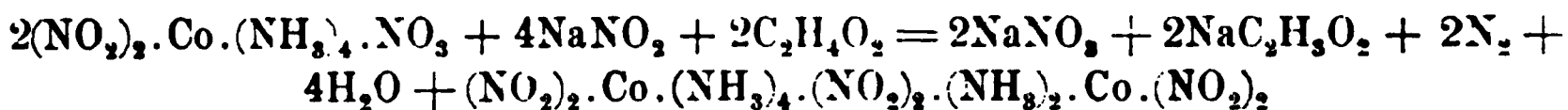
Auch in der Kälte scheidet Ammoniak aus derselben Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit einen glänzend krystallinischen, braungelben Niederschlag ab, unter dem Mikroskope als aus sehr dünnen unregelmässigen Blättchen bestehend erscheinend, häufig zu schief kreuzförmigen Aggregaten verwachsen. Bei längerem Stehen scheiden sich in reichlicher Menge sehr lange, gezahnte Nadeln ab. Doch ist die Fällung selbst beim langen Stehen nicht so vollständig wie in der Hitze. 2 g Ammoniumsalz lieferten nur 1.1 g Salz. Die in der Kälte so gebildeten, langen Nadeln bestehen nicht aus Flavokobalt-, sondern aus Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit, nach folgender Gleichung entstanden:



Denn werden sie mit Salzsäure nach S. 179 behandelt (was das Flavokobaltdiamminkobaltnitrit vollständig zersetzt), so liefern sie Xanthokobaltchlorid, das nach gehöriger Reinigung mit voller Sicherheit durch die Reaktionen mit K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ und K_4FeCy_6 identifiziert wurde.

b) Werden 2 g Flavokobaltnitrat mit 2 g krystallisiertem Natriumnitrit und 25 ccm Wasser, unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in siedendem Wasserbade erhitzt, so fällt beim schnellen Abkühlen unter Umrühren ein krystallinisches braungelbes Salz in reichlicher Menge nieder,

das, mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, 1.25 g wiegt. Nach der Gleichung:



berechnen sich 1.77 g. Bei langsamem Erkalten werden teils Aggregate erhalten, denen ganz ähnlich, welche durch Fällung einer 2%igen Lösung von Flavonitrat mittelst Ammoniumdiamminkobaltnitrits entstehen (S. 181), teils rhombische Tafeln, unter einem Winkel von etwa 65° abgeschnitten, teils annähernd regelmäßige sechseckige Tafeln. Bei einige Stunden langem Erwärmen scheint die Wirkung weiter zu gehen, sicherlich unter Bildung von Natrium-Diamminkobaltnitrit; wenigstens giebt die so erhaltene Lösung, selbst stark verdünnt, mit Silbernitrat sogleich das entsprechende Silbersalz.

0.4205 g des Doppelsalzes (welches neben Vitriolöl nichts an Gewicht verloren hatten) ergaben 0.2641 g CoSO_4 ($= 23.91\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 42.8 ccm obiger Chamäleonlösung, enthielten somit 45.95% N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Dafs die nach a und b dargestellten Salze in der That Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit sind, dafür sind die angeführten quantitativen Bestimmungen selbstverständlich kein Beweis. Aber durch kalte, verdünnte Salpetersäure werden beide auf die S. 181 erwähnte Weise zersetzt unter Bildung von Flavokobaltdinitrat, das beim Waschen mit Weingeist in das normale Nitrat übergeht, und letzteres, so dargestelltes und lufttrockenes Salz ergibt bei beiden Doppelsalzen eine wässerige Lösung, die mit KJ_2 blanke, schwarze Nadeln abscheidet, mit K_2PtCl_4 rhombische Tafeln von 54° , mit H_2SiF_6 rhombische Tafeln von 73° , mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rhombische Tafeln von 79° und mit $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ rhombische Tafeln von 112° liefert. Ebenso liefern beide Doppelsalze, wenn sie auf die S. 182 angegebene Weise behandelt werden, ERDMANNS Silbersalz in dessen charakteristischen Gestalten. Dafs weder das Flavonitrat noch das Silber-Diamminkobaltnitrit hier in den berechneten Mengen erhalten werden kann, besonders nicht das erstere, welches teilweise durch die bei der Zersetzung des Diamminkobaltnitritrestes entstehende salpetrige Säure zersetzt wird, ist einleuchtend. Aber es läßt sich doch etwa 60% der berechneten Menge Flavonitrats und 80% der berechneten Menge Silber-Diamminkobaltnitrits gewinnen.

C. Über einige Triamminkobaltsalze.

In meiner Abhandlung von den Nitrato-*purpureokobaltsalzen*¹ habe ich bemerkt, daß eine ammoniakalische, mit Ammoniumnitrat versetzte Lösung von Kobaltnitrat durch Oxydation mit Luft mir zwei neue Kobaltammoniaksalze geliefert hatte, welche eingehender Untersuchung bedarfen, während ich bei diesem Prozeß nur etwa $\frac{1}{3}$ des Kobalts in Gestalt von Nitrato-*purpureonitrat* erhalten konnte. Es hat sich nun später gezeigt, daß das eine jener Kobaltammoniaksalze das Nitrat der Reihe Salze darstellt, welche MAQUENNE² zuerst beschrieben hat, und welche VORTMANN³ später Anhydrooxykobaltiaksalze genannt hat (dieses Nitrat bildet schwarzgrüne bis schwarze, lange, stark dichroitische Nadeln), während das andere, welches in tief karmoisinroten Nadeln auftritt, wasserfreies Triamminkobaltnitrat oder, aus den in der Einleitung (s. o. S. 154) angeführten Gründen, aller Wahrscheinlichkeit nach Nitrato-*triamminkobaltnitrat* ist. Da letzteres Salz der Ausgangspunkt meiner Darstellung von F. ROSES Dichrokobaltchlorid war, will ich die Darstellungsweise ausführlich angeben, um so mehr, als dieselbe auch eine vorzügliche Ausbeute von Anhydrooxykobaltiaknitrat liefert.

Man löst 50 g Kobaltkarbonat (etwa 44% Kobalt haltend) in der eben nötigen Menge verdünnter Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit 200 g Ammoniumnitrat. Zu dem Filtrat (etwa 400 ccm) fügt man 600 ccm 20%iges Ammoniakwasser und saugt jetzt, ohne Rücksicht auf das sich gewöhnlich ausscheidende Kobaltoammoniaknitrat, einen kräftigen Luftstrom durch das Ganze, bis nach 36 bis 48 Stunden die Flüssigkeit nicht mehr sehr stark nach Ammoniak riecht. Die schwarze Flüssigkeit wird nun zugleich mit den noch vorhandenen Krystallen von FREMYS Oxykobaltiaknitrat in eine Schale gebracht und in starken Zug hingestellt, bis nach 5 bis 6 Tagen der Ammoniakgeruch fast völlig verschwunden ist und das Ganze einen dicken Brei bildet, dessen grünschwarzes aufgeschlämmtes Salz fast ausschließlich aus Anhydrooxykobaltiaknitrat besteht. Man versetzt nun mit einem Gemenge von 1 Volumen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.39) und 2 Volumen Wasser und bringt damit das Salz auf das Filtrum. Wenn alles auf das Filtrum gebracht worden, wird mit kaltem, salpetersauren Wasser (20 ccm verdünnter Salpetersäure + 1 l Wasser) gewaschen, worin das Anhydrooxykobaltiak-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 228; 1880. — ² *Bull. soc. chim.* [2] 39, 206; 1883.

³ *Sitzungsber. d. Wien. Akad.* 2. Abt. 91, 1142; 1885.

nitrat unlöslich ist (während es von reinem Wasser zersetzt wird), bis das Filtrat vollständig farblos erscheint.

Das Salz auf dem Filtrum wird jetzt in heißem, salpetersauren Wasser (von derselben Stärke), dessen Temperatur 70 bis 75° nicht überschreiten darf, gelöst. Aus den Filtraten scheidet sich beim Erkalten und Stehen das Salz in größeren, fast schwarzen glänzenden Nadeln ab, mit kaltem salpetersauren Wasser, dann säurefrei mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute von Anhydrooxynitrat etwa 36 g.

Die tiefroten Filtrate von dem rohen Anhydrooxynitrat werden auf dem Wasserbade bis auf etwa 700 ccm eingedampft, wodurch gewiss alles als Roseokobaltnitrat vorhandene Kobalt in Nitratopurpureonitrat übergeht. Nach Erkalten wird letzteres abfiltriert und mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,39 spez. Gew. + 2 Vol. Wasser) gewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint. Nach Waschen mit kaltem Wasser, wobei sich eine verhältnismäßig geringe Menge einer Verunreinigung mit kirschroter Farbe löst, bis das Waschwasser durch das gleiche Volumen verdünnter Salpetersäure fast ganz vollständig gefällt wird, und dann mit Weingeist, werden etwa 30 g rohes Nitratopurpureokobaltnitrat erhalten.

Die tief violetten Filtrate von dem rohen Nitratopurpureonitrat werden auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kalter verdünnter Salpetersäure ausgezogen, bis man annehmen kann, daß fast alles Ammoniumnitrat entfernt worden ist. Hierbei bleibt Triamminkobaltnitrat zurück als schönes rotvioletttes Krystallpulver, das unter dem Mikroskope ausschließlich als fast immer gerade abgeschnittene Prismen erscheint. Es wird unter Saugen mit Weingeist von 95% säurefrei gewaschen und ist dann chemisch rein. Ausbeute etwa 22 g. Aus der noch stark gefärbten Mutterlauge läßt sich beim Eindampfen noch etwas, doch weniger reines Salz gewinnen. Das lufttrockene, reine Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°.

0.4710 g ergaben 0.2441 g CoSO_4 , welche nach Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure und weiterem Glühen nicht das Gewicht änderten.

0.4807 g lieferten nach Kochen mit reinem Barythydrat in der Platinschale u. s. w. eine Lösung von Baryumnitrat, welche 0.5644 g BaSO_4 lieferte.

Rechnung für $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$:			Gefunden :
Co	59	19.93	19.72
3 NH_3	51	17.23	
3 NO_3	186	62.84	62.48
	296	100.00	

Das Salz ist als solches in kaltem Wasser nicht löslich, aber beim Erwärmen mit Wasser, oder schon bei mehrstündigem Stehen mit kaltem Wasser geht es in ein wasserhaltiges, leicht lösliches Salz über. Die Lösung trocknet neben Vitriolöl zu zerfließlichen, carmoisinroten Krystallwarzen ein sicherlich von dem Salz, welches VORTMANN¹ unter dem Namen Hexamminkobaltnitrat beschrieben hat, und das nach seiner Analyse die Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hat. Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verlor nach meiner Untersuchung bei 100° 10.67% Wasser und enthielt 17.15% Kobalt. Hiernach hat es die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Rechnung 16.86% Co und für 2 von 3 Mol. Wasser: 10.29% Wasser). Das bei 100° getrocknete Salz ist nicht mit dem wasserfreien Nitratotriammminnitrat identisch, denn es ist noch zerfließlich. Es enthält daher wahrscheinlich noch 1 Mol. Wasser.

Dichrokobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH}_2)\text{Cl}_3$, kann aus dem Nitratotriammminnitrat dargestellt werden, wenn man 1 Teil desselben mit 5 Teil Wasser stehen läßt und nach 24 Stunden die klare Lösung mit 4 Vol. konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach weiteren 24 Stunden haben sich dann ziemlich groÙe und wohlausgebildete schwarze Krystalle von sehr reinem Dichrochlorid abgesetzt. Die obenstehende Flüssigkeit ist blau. Gewöhnlich habe ich doch das Dichrochlorid aus dem Nitratotriammminnitrat auf etwas andere Weise dargestellt: 10 g des letztgenannten Salzes lösen sich in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach einigem Stehen zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit. Zu dieser wird unter Abkühlung mit Eis so lange konzentrierte Salzsäure getropft, als noch Aufbrausen stattfindet. Nach 24 Stunden hat sich dann ein pulveriges olivengrünes Salz, aus sehr kleinen Krystallen bestehend, abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird so scharf wie möglich dekantiert und das Salz mit konzentrierter Salzsäure übergossen, welche dasselbe anscheinend nicht verändert. Aber wenn das Salz nun nach dem Dekantieren der konzentrierten Salzsäure mit halb verdünnter Salzsäure übergossen wird, so findet man es nach 24 Stunden in deutliche, fast schwarze Krystalle von Dichrochlorid verändert. Nach wiederholtem Dekantieren mit halb verdünnter Salzsäure, die nur sehr wenig löst, bis das Dekantat schwefelsäurefrei, wird das Salz mit halbverdünnter Salzsäure auf das Filtrum gebracht und unter Saugen mit absolutem Weingeist säurefrei gewaschen und neben

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1900.

Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 6.2 bis 6.4 g (Rechnung 7.92). Unter dem Mikroskope erscheint dieses Salz genau, wie es F. ROSE¹ beschrieb, nämlich teils, und zwar in sehr untergeordneter Menge, als blaßrote, nicht dichroitische, sechsseitige Tafeln mit deutlich hervortretenden Diagonalen, teils aber, und hauptsächlich als mit Pyramiden zugespitzte hexagonale Prismen von prachtvollem Dichroismus (|| hellrot, + dunkelgrün). Da indessen eine Chlorbestimmung mit dem Salze etwa 1% zu niedrig ausfiel, mußte ich annehmen, daß das Salz doch unrein war. Es wurde daher in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, und hierbei zeigte es sich, daß die roten Tafeln zurückblieben, indem sie fast unlöslich in kaltem Wasser sind, während die fast schwarzen Prismen sehr leicht löslich sind. Es leuchtet somit ein, daß die roten Tafeln nicht, wie F. ROSE annahm, eine besondere Krystallform des Dichrochlorids, sondern eine ganz andere Verbindung darstellen, welche ich noch nicht Gelegenheit hatte zu untersuchen. Die Lösung schied neben Vitriolöl im Vacuum allmählich große Krystalle des reinen Dichrochlorids aus.

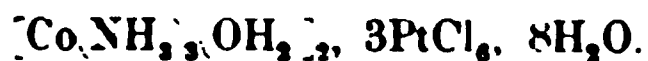
Meine Analysen des reinen Salzes stimmen mit F. ROSES ganz überein. Nur war es mir nicht möglich, bei 133° konstanten Gewichtsverlust zu erhalten. Das Salz fährt bei dieser Temperatur fort, langsam an Gewicht zu verlieren (0.3 bis 0.5 pro mille in je 24 Stunden). Mehr als 21% habe ich es so verlieren gesehen, ohne daß das Gewicht konstant wurde. Aber schon, wenn der Gewichtsverlust dem Wassergehalt entspricht, ist das Salz nicht mehr Dichrochlorid: es ist grün fast wie Praseokobaltchlorid und in Wasser größtenteils unlöslich geworden. Zur Aufklärung der Konstitution des Dichrochlorids kann ich mitteilen: 1. daß es mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte reichlich Chlorwasserstoff entwickelt; 2. daß Silbernitrat aus der frisch und kalt bereiteten wässerigen Lösung sofort alles Chlor als Chlorsilber abscheidet.

0.4875 g (welche neben Vitriolöl nur schwache Spuren verloren hatten) ergaben 0.3213 g $\text{CoSO}_4 = 25.09\% \text{ Co}$ (Rechnung 25.16).

0.4317 g desselben Präparates wurden in kaltem Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure sofort in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. So wurden 0.7646 g $\text{AgCl} = 43.82\% \text{ Cl}$ erhalten. Aus dem Filtrat wurde beim Kochen eine geringe Menge Chlorsilber abgeschieden, welche, in Wasserstoff geglüht, 0.0214 Ag hinterließen $= 1.63\% \text{ Cl}$. Im ganzen wurden somit 45.45% Cl erhalten (Rechnung 45.42), und in der Kälte wurden 2.90, statt 3 Atome Chlor gefällt.

¹ *Unters. ammon. Kobaltverb.*, Heidelberg 1891, S. 42.

Ferner: 3. dafs eine 10^o oige (d. h. fast gesättigte) kaltwässerige Lösung von Dichrochlorid mit einer starken Lösung von Natriumplatinchlorid (1 : 3) allmählich (am besten neben Vitriolöl) ein Platinchloriddoppelsalz abscheidet von der Zusammensetzung

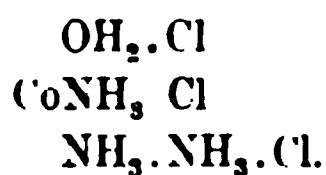


Dasselbe ist rotbraun, glänzend krystallinisch, sehr schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich, und erscheint unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln und vielerlei Aggregate solcher, oder als sechsstrahlige Sterne und ähnliche, an Schneeflocken auffallend erinnernde Gestalten. Von dem lufttrockenen Salze verloren:

0.4775 g neben Vitriolöl unter deutlicher Verwitterung 0.0115 g H₂O. Der Rückstand ergab nach Schmelzen mit Soda 0.7565 g AgCl und 0.2156 g Co₂O₃ + Pt, welche in 0.2618 g CoSO₄ + Pt umgewandelt wurden, worin 0.1708 g Pt gefunden wurden.

	Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:
	2Co 118	7.43	7.43
	3Pt 585	36.84	36.65
	18Cl 639	40.24	40.12
2H ₂ O im lufttrockenen :	36	2.22	2.41

Aus den angeführten Eigenschaften des Dichrokokobaltchlorids folgt mit Sicherheit, dafs dasselbe 3 Jonen enthält. Erinnert man sich nun noch, dafs das Wasser aus der Verbindung nicht ohne Zersetzung derselben ausgetrieben werden kann, so gelangt man zu der Konstitutionsformel:



Diese gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit dadurch, dafs das Dichrochlorid bei einfachem Erwärmen mit Ammoniak 2NH₃ aufnimmt und in Pentamminroseochlorid übergeht (vergl. die Einleitung, S. 154); denn wären alle die Ammoniakmoleküle des Dichrochlorids an Kobalt gebunden, so müfste sicherlich Luteochlorid entstehen. Ferner wird obige Konstitutionsformel des Dichrochlorids dadurch bestätigt, dafs das unlösliche und das lösliche Triamminkobaltnitrat sich offenbar zu einander wie Nitratopurpureo- und Roseonitrat verhalten, und dafs die Lösung des letzteren einmal mit Salzsäure in der Kälte geradezu Dichrochlorid abscheidet, dann aber mit demselben gemeinsame Reaktionen zeigt.

So liefern eine 10^o/oige Lösung von Dichrochlorid und eine durch Kochen von 1 Theil Nitratotriamminnitrat mit 10 Theilen Wasser erhaltene Lösung von Triamminroseonitrat beide:

mit Kaliumchromat fast sogleich einen reichlichen, dunkel olivenfarbenen, fast schwarzen Niederschlag, der selbst bei 500maliger Vergrößerung nicht erkennbare Krystalle zeigt, obwohl er dabei krystallinisch erscheint;

mit Natriumplatinchlorid beim Stehen die obengenannten rotbraunen, in Gestalt an Schneeflocken erinnernde Sterne und Tafeln;

mit Kaliumplatinchlorür beim Umrühren nach kurzer Zeit einen braunen, anscheinend gänzlich amorphen Niederschlag, welcher dadurch sehr gekennzeichnet ist, daß er durch verdünnte Salzsäure sofort zersetzt wird unter Bildung gelber Oktaeder, vermutlich von Ammoniumplatinchlorid;

mit Ammoniumdiamminkobaltnitrit einen reichlichen braungelben Niederschlag von langen, flachen, schief abgeschnittenen, schwach dichroitischen Nadeln.

Gegen Kaliumgoldchlorid verhalten Dichrochlorid und Triamminroseokobaltnitrat sich dagegen, wie so manche Roseochloride und Roseonitrate, verschieden, indem die Chloridlösung einen reichlichen gelbbraunen Niederschlag von langen, sehr dünnen Nadeln liefert, während die Nitratlösung einen rotbraunen Niederschlag von sehr dünnen rektangulären Tafeln ergibt.

Nitrotriamminkobaltnitrit, $(\text{NO}_2) \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{NO}_2)_2$. — Dieses Salz, welches ERDMANN zuerst dargestellt hat, läßt sich sowohl aus Dichrochlorid, wie aus Nitratotriamminkobaltnitrat darstellen, aus dem letzteren jedoch nur nach vorheriger Umbildung in Roseosalz.

Erwärmt man 8 g Nitratotriamminnitrat mit 75 ccm Wasser und 10 g Natriumnitrit, bis sich alles mit tief orangegelber Farbe gelöst hat, fügt dann, um Zersetzung vorzubeugen, einige Tropfen Essigsäure hinzu, und stellt jetzt das Ganze in kaltes Wasser, so scheidet sich das Triamminnitrit sogleich und in reichlicher Menge ab. Nach 24stündigem Stehen werden die Krystalle abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heißem, essigsaurem Wasser umkrystallisiert. So wird das Salz in glänzenden, bräunlichgelben, rhombischen Tafeln von 114° oder in flachen Nadeln, unter 57° abgeschnitten, erhalten. Ausbeute etwa 5 g. Das lufttrockene verliert nichts neben Vitriolöl. Bei langsamem Verdunsten einer schwach essigsauren Lösung kann das Salz in ziemlich großen, gelblichbraunen Krystallen erhalten werden.

0.4723 g ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.1464 g $\text{Co}_2\text{O}_3 = 23.55\%$ Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 48.3 ccm einer Chamäleonlösung, wovon $100\text{ccm} = 0.45149\text{ g N}_2\text{O}_5$ waren, d. h. sie enthielten 46.17 % N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Aus 4 g Dichrochlorid wurden auf die nämliche Weise 3.4 g Triamminkobaltnitrit erhalten.

0.2828 g von diesem Salz ergaben 0.0887 g Co_2O_3 (= 23.83 % Co) und verbrauchten 28.5 ccm obiger Chamäleonlösung = 45.46 % N_2O_5 .

Während es somit sehr leicht gelingt, das Triamminkobaltnitrit sowohl aus dem entsprechenden Nitrat wie aus dem Dichrochlorid darzustellen, ist es mir nicht möglich gewesen, trotz zahlreicher Variationen der relativen Mengen der Rohmaterialien, dasselbe in einigermaßen reichlicher Menge nach ERDMANN'S¹ Verfahren zu erhalten, obwohl sich immer etwas des Salzes auf diese Weise zu bilden scheint. Auch die Weise, nach welcher GIBBS² angiebt, dasselbe erhalten zu haben, ist in hohem Grade irreleitend. Er läßt ein Gemisch von mit etwas Essigsäure versetztem Kobaltchlorür und Ammoniumnitrit sich freiwillig oxydieren und krystallisiert die sich allmählich abscheidenden Krystalle aus essigsaurem Wasser um. Ich habe hierüber zahlreiche Versuche angestellt. Gewöhnlich habe ich 10 g Kobaltkarbonat, in der eben nötigen Menge verdünnter Salzsäure zu 50 ccm gelöst, angewandt, und zwar so, daß immer ein kleiner Überschufs von Kobaltkarbonat vorhanden war. Die klare Lösung wurde mit 5,3 oder 2 ccm Essigsäure von 30% versetzt und dann mit 300 ccm einer etwa 6%igen Lösung von Ammoniumnitrit gemischt, welche jedoch etwas alkalisch reagierte. In allen Fällen war das Gemisch sauer, schied bald etwas Ammoniumkobaltnitrit, dann bei längerem Stehen grössere Krystalle ab. Dieselben bestanden aber immer aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit, das so, nach Umkrystallisieren aus heissem Wasser, in grossen, sehr schönen Krystallen erhalten werden kann. Um unter einfacheren Bedingungen zu arbeiten, wandte ich dieselbe Menge Kobaltchlorür, aber statt der Ammoniumnitritlösung ein Gemenge von äquivalenten Mengen Salmiak (20 g) und Natriumnitrit (27 g), in 150 ccm Wasser gelöst, an. Die Kobaltlösung wurde auch hier mit 5, 3 oder 1 ccm 30%iger Essigsäure versetzt. Auch hier wurden ganz dieselben Erscheinungen beobachtet: Bildung von Ammoniumkobaltnitrit und später von grösseren gelbbraunen Krystallen, die nach Abschlämmen des grössten Teiles des ersteren, Waschen mit möglichst wenig eiskaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion und Umkrystallisieren aus heissem Wasser reines Ammoniumdiamminkobaltnitrit darstellten. Auch bei gänzlicher Unterlassung des Essigsäurezusatzes blieb das Resultat

¹ *Journ. pr. Chem.* 97, 412; 1866. — ² *Proceed. Amer. Acad.* 10, 14; 1875.

dasselbe, nur daß sich hier weniger Ammoniumkobaltnitrit bildete.¹ Ich versuchte nun ammoniakalische Lösungen, und bei denselben relativen Mengen von Kobaltchlorid, Salmiak und Natriumnitrit, aber beim vorherigen Versetzen des Gemisches der zwei letzteren mit 5 ccm 20%igem Ammoniak, erhielt ich in der That reichliche Ausbeute an Triamminkobaltnitrit (etwa 10 g reines Salz), welches jedoch zuerst durch Umkrystallisation aus heißem essigsäuren Wasser von einer sehr ähnlichen, aber weit schwieriger löslichen Verbindung, welche unten besprochen werden soll, gereinigt werden muß. Bei mehr Ammoniak, z. B. 10 ccm 20%igem Ammoniak, erhielt ich wieder nur wenig Triamminkobaltnitrit, aber fast ausschließlich das schwer lösliche, gelbe Salz. Auch aus neutralem Kobaltchlorür ohne Zusatz von Essigsäure und einer schwach ammoniakalischen Lösung von Ammoniumnitrit erhält man Triamminkobaltnitrit in reichlicher Menge. Ich muß daher vermuten, daß die Ammoniumnitritlösung, mit welcher GIBBS arbeitete, ammoniakalisch gewesen ist, und daß die zugesetzte geringe Menge Essigsäure nicht hinreichte, das freie Ammoniak zu sättigen, es sei denn zu übersättigen.

0.4458 g wie oben dargestelltes Triamminkobaltnitrit gaben 0.1415 g Co_2O_3 , = 24.12% Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 45.5 ccm der S. 190 erwähnten Chamäleonlösung, enthielten somit 46.08% N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Das nach obiger Weise dargestellte Triamminkobaltnitrit ist in allen Beziehungen identisch mit dem aus Dichrochlorid, oder Triamin-kobaltnitrat dargestellten. Die lauwarme Lösung wird weder durch Silbernitrat, Kaliumchromat, Kaliumbiodid, oder Ammoniumoxalat gefällt. Auch färbt es sich mit Thalliumsulfat nicht rot. Daß das Salz eine mit Nitratotriamminnitrat analoge Konstitution hat, zeigt sich schon dadurch, daß es, wenn es längere Zeit (wenigstens ein paar Stunden) mit starker Salmiaklösung und Ammoniak, welches letzteres ab und zu in kleinen Anteilen zugefügt wird, im Wasserbade erwärmt wird, in Xanthochlorid übergeht, welches beim Erkalten auskrystallisiert. Denn hieraus geht hervor, daß 2 von den 3 NO_2 auf eine andere, und zwar der Doppelzersetzung leichter zugängliche Weise, als das dritte gebunden sind. Wenn aber letzteres somit im Salze in der Purpureostellung vorhanden sein muß, so scheint

¹ Dieses Verfahren ist ganz bequem zur Darstellung von Ammoniumdiammin-kobaltnitrit und entspricht wesentlich der Darstellungsweise des entsprechenden Kaliumsalzes, welche ich früher angab (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 249). Auch hier kann man ohne wesentlich geringere Ausbeute ähnliche relative Mengen verwenden, wie oben (10 g Kobaltkarbonat, 20 g Salmiak, 33 g Kaliumnitrit).

keine andere Konstitution möglich, als $\text{CoNH}_3 \cdot \text{NO}_2$. Aber be-
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$

sonders deutlich geht seine nahe Beziehung zum Dichrokobaltchlorid daraus hervor, daß, ebenso wie letzteres, wie oben nachgewiesen, leicht in Triamminnitrit übergeht, man beim geeigneten Erwärmen von Triamminnitrit mit konzentrierter Salzsäure Dichrochlorid in reichlicher Menge erhält. So ergaben 5 g Triamminkobaltnitrit beim Erwärmen mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure über offener Flamme bis zur lebhaften Gasentwicklung (wesentlich von Stickstoffoxychlorid und salpetriger Säure) und darauffolgendem Stehen in der Kälte einen reichlichen Niederschlag von Dichrochlorid, das sich unter dem Mikroskope völlig homogen zeigte. Nach einigen Stunden wird die obenstehende Flüssigkeit scharf abgegossen und der fast schwarze, krystallinische Niederschlag ein paar mal mit halbverdünnter Salzsäure dekantiert und zuletzt unter Saugen mit absolutem Weingeist säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Die Ausbeute beträgt volle zwei Drittel der berechneten. Etwas Kobalt wird nämlich immer zu Kobaltchlorür reduziert. Die Umbildung geschieht auch schon in der Kälte, bedarf aber dann langer Zeit, um vollständig zu werden. In der Wärme ausgeführt, ist die Reaktion wohl die schnellste Weise, Dichrochlorid darzustellen. Sie bietet den Vorteil, daß das Salz sogleich rein ist, sofern das angewandte Triamminnitrit rein war. Die Verunreinigung, welche bei dem letzteren am häufigsten angetroffen wird, und welche wohl das meiste früher dargestellte Triamminnitrit enthalten hat, ist das oben erwähnte, schwer lösliche gelbe Salz. Enthält das Triamminnitrit davon beigemischt, so enthält das daraus dargestellte Dichrochlorid sein Zersetzungsprodukt mit Salzsäure, nämlich ein braunrotes Salz, welcher ein besonderes Interesse darbietet, und über welches ich jetzt, was mir bisher darüber bekannt geworden, berichten will.

§ 4. Über ein Chloronitrotetramminkobaltchlorid.

Bei den Versuchen, Triamminkobaltnitrit darzustellen, hatte ich als Nebenprodukt erhebliche Mengen des obenerwähnten, schwer löslichen, gelben Nitrits erhalten. Dasselbe ist bräunlichgelb bis gelb und wird beim Erkalten der fast siedenden, schwach essigsauren Lösung in kleinen, glänzenden, gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen erhalten. Es ist in kaltem Wasser äußerst schwer löslich,

und auch von heißem, essigsaurem Wasser bedarf es sicherlich weit über 200 Teile zur Lösung. Es ist somit leicht in reinem Zustande zu erhalten. Es wird mit Thalliumsulfat nicht rot, und auch mit Silbernitrat habe ich aus demselben kein Silberdiamminkobaltnitrit abscheiden können. Es wird daher wohl weder ein Kobaltdinitrit, noch ein Diamminkobaltnitrit sein können. Mehrere Analysen verschiedener Darstellungen haben mir in demselben 23.1 bis 23.3% Kobalt und 43.8 bis 44.4% salpetrige Säure ergeben. Das würde allerdings der Formel $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_7(\text{NO}_2)_6$, oder einem Doppelsalz von Triammin- und Tetramminkobaltnitrit entsprechen. Indessen stelle ich diese Formel mit allem Vorbehalt hin. Dafs das Salz ein Tetramminnitrit enthält, ist sicher. Denn in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter, beim Stehen schön violett werdender Farbe, und die violette Lösung scheidet beim Zutropfen von konzentrierter Salzsäure unter Abkühlung allmählich Praseochlorid in reichlicher Menge ab. Dafs das im gelben Salze enthaltene Tetramminnitrit Croceonitrit ist, läfst sich ebenfalls leicht nachweisen. Nicht nur liefert die kalt gesättigte Lösung mit Kaliumbiodid, obwohl erst nach einiger Zeit, das rote Croceokobaltperjodid, sondern beim Erwärmen mit Salmiaklösung liefert das gelbe Nitrit ein Filtrat, das Croceochlorid enthält, denn auch nach vollständigem Erkalten giebt dasselbe die gewöhnlichen Croceoreaktionen mit KJ_2 , KAuCl_4 , K_2CrO_4 und $\text{K}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_2$. Ausserdem wird das gelbe Nitrit mit verdünnter Salpetersäure auf die beim Croceokobaltdiamminkobaltnitrit angegebene Weise zersetzt, und zwar liefert 1 g desselben über 0.5 g Croceonitrat von allen den gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes. Hierbei müfste das in dem Nitrit enthaltene Triamminkobaltnitrit somit gänzlich zersetzt werden, und in der That zersetzten sich 0.5 g Triamminkobaltnitrit, welche gleichzeitig auf dieselbe Weise behandelt wurden, in derselben Zeit vollständig. Aber unter den Zersetzungsprodukten des gelben Nitrits mit konzentrierter Salzsäure habe ich kein Dichrochlorid gefunden. Dagegen ist das andere Zersetzungsprodukt mit Salzsäure sehr merkwürdig.

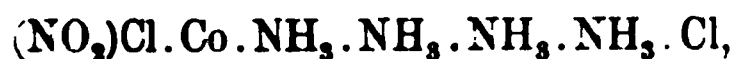
Werden 5 g des gelben, schwer löslichen Nitrits mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure bis zu sehr lebhafter Gasentwicklung über offener Flamme erhitzt und dann stehen gelassen, so erstarrt allmählich das Ganze zu einem äufserst voluminösen Magma langer, dünner, bräunlicher Nadeln. Werden diese auf einem gehärteten Filtrum abfiltriert, mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist unter Saugen gewaschen, an der Luft getrocknet, dann in kaltem

Wasser gelöst, wo gewöhnlich nicht angegriffene Reste des gelben Nitrits zurückbleiben, und die Lösung mit 2 Vol. konzentrierter Salzsäure unter Abkühlung hingestellt, so scheidet sich das bräunliche Salz in reinem Zustande ab und wird, wie oben, gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem Salz etwa 2 g. Das reine Salz hat eine eigentümliche bräunlichrote Farbe und bildet eine sehr voluminöse Masse langer, dünner, seidenglänzender Nadeln. Das lufttrockene verliert nichts neben Vitriolöl und bei mehrstündigem Verweilen bei 100° nur schwache Spuren. In Vitriolöl löst es sich mit zuerst blutroter, dann violetter Farbe und scheidet nun, nach Zutropfen von konzentrierter Salzsäure unter Abkühlen, beim Stehen fast alles Kobalt als Praseochlorid ab. Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß ein Tetramminsalz vorliegt.

0.3125 g ergaben 0.3672 g AgCl und 0.2000 g CoSO₄.

0.3334 g lieferten 0.1071 g Co₂O₃ und verbrauchten 12.1 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.43106 g N₂O₅ entsprachen.

Hiernach ist das Salz Chloronitrotetramminchlorid



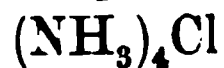
das erste bekannte Salz mit zwei verschiedenen elektronegativen Radikalen an Kobalt gebunden.

Rechnung :			Gefunden :	
$\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_5$	38	15.57	—	15.64
Co	59	24.18	24.36	24.46
2Cl	71	29.10	29.08	—

Das Salz löst sich, obwohl nicht sehr leicht, in kaltem Wasser mit eigentümlich bräunlichroter Farbe, die doch sehr bald, beim Erwärmen oder Ammoniakzusatz sogleich, in eine gelbe übergeht,



sicherlich unter Bildung eines entsprechenden Roseosalzes CoNO₂ .



Daher gelingt es nicht, selbst beim schnellen Arbeiten, durch Silbernitrat nur das eine Chloratom abzuscheiden. Aus demselben Grunde lassen sich keine besonderen Reaktionen für das Salz als solches angeben. Über das gelbe Roseosalz hoffe ich bald näheres berichten zu können.

Die Bildung dieses Chloronitrochlorids aus dem gelben, schwer löslichen Nitrit ist ein neuer Beweis dafür, daß letzteres ein Croceosalz enthält. Denn erwärmt man Croceonitrat, oder Croceochlorid mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man auf die nämliche Weise wie aus dem gelben Nitrit ebendasselbe Chloronitrochlorid, nur in

noch reichlicherer Menge. Die Croceosalze tauschen somit bei dieser Behandlung nur eine der zwei Nitrogruppen mit Chlor um. Anders verhalten sich die Flavosalze. Behandelt man Flavokobaltnitrat auf dieselbe Weise mit konzentrierter Salzsäure, so werden beide Nitrogruppen durch Chlor substituiert: es entsteht Praseochlorid und durch sekundäre Wasseraufnahme Aquotetramminchloropurpureochlorid,

$\text{Cl} \cdot \text{Co} \begin{matrix} \text{OH}_2 \text{ Cl} \\ (\text{NH}_3)_4 \text{ Cl} \end{matrix}$ Da nun sowohl in den Croceo-, wie in den Flavosalzen beide Nitrogruppen an Kobalt gebunden sind, so scheint mir aus dem verschiedenen Verhalten der zwei Salzreihen gegen Salzsäure mit aller Sicherheit zu folgen, daß in den Croceosalzen die eine Nitrogruppe an eine andere Valenz der Kobaltatome gebunden sein muß als in den Flavosalzen, und daß somit das trivalente Kobaltatom in der That verschiedenartige Valenzen hat.

Das Obige bedarf deutlich genug in vielen Stücken der Vervollständigung, und ich bitte daher, den Inhalt von § 4 nur als vorläufige Mitteilung zu betrachten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1893.

Die Trennung des Kupfers von Wismut.

Von

EDGAR F. SMITH.¹

Zur Erwiderung auf die letzten Zeilen des Herrn CLASSEN² möchte ich mitteilen, daß es SMITH und SALTAR bekannt war, wie HAMPE³ auf die Thatsache aufmerksam gemacht hat, daß aus salpetersaurer Lösung gefälltes Kupfer bei Gegenwart von Wismut durch das letztere Metall verunreinigt sein konnte. Ferner war uns ebenfalls bekannt, daß Herr CLASSEN⁴ bei seiner Reinigung des Wismuts auf elektrolytischem Wege beobachtete, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Blei dieses zusammen mit Wismut an der positiven Elektrode niedergeschlagen würde. Weder Herr HAMPE noch Herr CLASSEN gaben quantitative Resultate über diese Punkte an. Quantitativ zu erweisen, daß die Trennung des Kupfers vom Wismut und des Wismuts vom Blei in salpetersaurer Lösung nach Herrn CLASSENS Vorschriften unmöglich war, war Gegenstand einer Untersuchung von SMITH und SALTAR. Ein zweiter von SMITH und SALTAR aufgenommener Gegenstand war, zu zeigen, daß Herr CLASSEN in seinem Buch über „*Quantitative Analyse durch Elektrolyse*“ auf den von uns angeführten Seiten (80 und 123) sich selbst widersprach. Daß dieser Hinweis von SMITH und SALTAR nützlich war, wird jedem Leser, der sich die Mühe nimmt, diese Seiten einer Prüfung zu unterziehen, klar werden. Wie Herr CLASSEN von Herrn HAMPES und seiner eigenen Beobachtung unterrichtet sein konnte und dennoch gestattete, daß diese sich widersprechenden Behauptungen in der 3. Auflage seines Buches auftreten, möge er allein beantworten. Herr CLASSEN sagt: „Die bezüglichen Mitteilungen sind aus der zweiten Auflage des Buches ohne weitere Bemerkung in die dritte Auflage übergegangen.“ Diese Erklärung scheint mir nicht genügend für einen Forscher, welcher die elektrolytischen Methoden in der Analyse weiter verbreitet zu sehen wünscht. Solch auffallende Widersprüche könnten manchen zu dem Glauben bringen, daß die Elektrolyse bei sorgfältigem Arbeiten eine ungenaue Methode sei. Herr CLASSEN bemerkt ferner: „Jedoch wird an zwei anderen Stellen des Buches

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von H. MOBAHT. -- ² Diese Zeitschr. 4, 234.

³ Zeitschr. anal. Chem. 18, 187, 354. — ⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 938.

(S. 80 und 186) ausdrücklich hervorgehoben, daß bei Gegenwart von Wismut Anteile in den Kupferniederschlag übergehen.“ Gerade das ist es, was SMITH und SALTAR quantitativ veranschaulichten; gerade dieser augenfällige Punkt rief Verwunderung hervor, denn wir fanden es eigentümlich, wie Herr CLASSEN es gestattete, daß solche Widersprüche von einer Auflage seines Buches in die andere „ohne weitere Bemerkung“ übergehen konnten. Herr CLASSEN fügt hinzu, daß auf Seite 186 „gleichzeitig erwähnt wird, wie das Wismut vom Kupfer zu scheiden ist“. Als Erwiderung darauf möchte ich bemerken, daß die Methode, auf die er verweist, keine elektrolytische ist. Ferner weise ich auf die Schlusszeilen (S. 186) von Herrn CLASSEN hin: „Ist die Menge des letzteren (Kupfersalz) erheblich, was die Farbe des Niederschlages verrät, so löst man den nach 24stündigem Stehen abfiltrierten Niederschlag wieder in konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, und fällt das Kupfer elektrolytisch.“ Wismut wird ebenfalls gefällt werden, und demgemäß ist dies ein neuer Widerspruch gegenüber Herrn HAMPES Beobachtung.

Herr CLASSEN erwähnt ferner: „Ich möchte zunächst konstatieren, daß die Methode selbst, sowie die citierten Angaben über Stromstärke, Salpetersäure u. s. w. zur Ausführung derselben nicht von mir herrühren.“ Auf dem Titelblatte von Herrn CLASSENS Buch lesen wir „nach eigenen Methoden“, und da er keine Person für die Vorschriften, die er giebt, verantwortlich macht, schlossen SMITH und SALTAR natürlich daraus, daß diese Methoden von Herrn CLASSEN herrührten.

In einer späteren Mitteilung in *dieser Zeitschrift* zeigten SMITH und MOYER, daß Herrn CLASSENS Buch Behauptungen enthält, die nicht mit den Thatsachen übereinstimmen, die er beobachtete und richtig anderswo veröffentlichte,¹ nämlich bezüglich der Trennung des Quecksilbers vom Wismut. Dort handelt er in der gleichen Weise, wie bei Erklärung der Schwierigkeiten bezüglich der Trennung von Kupfer und Wismut. Die Thatsache bleibt bestehen, daß, während Herr CLASSEN wußte, daß Quecksilber auf elektrolytischem Wege in salpetersaurer Lösung sich vom Wismut nicht trennen läßt, er in seinem Buche gerade das Gegenteil erklärt, und daß diejenigen, die seinen Vorschriften folgen, auf Schwierigkeiten stoßen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 323.

University of Pennsylvania, 12. Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1893.

Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe.

Von

SAMUEL C. SCHMUCKER.¹

Seit einigen Jahren hat die quantitative Bestimmung der Metalle durch die Methoden der elektrochemischen Analyse eine wachsende Verbreitung gefunden. Die außerordentlich genauen Resultate, die einfache Form, in welcher die Körper abgeschieden wurden, und die Leichtigkeit, mit der man die absolute Reinheit der Niederschläge feststellen kann, alles das läßt die elektrolytischen Methoden als höchst vorteilhaft erscheinen. Bisher haben die meisten Operationen nur dazu gedient, einen Bestandteil quantitativ zu bestimmen, während die Trennung mehrerer Metalle voneinander verhältnismäßig weniger Erfolg gehabt hat. Allerdings kennt man eine ganze Reihe von brauchbaren Trennungsmethoden, deren Resultate in den verschiedenen chemischen Zeitschriften, sowie in einigen Werken, welche diesen Gegenstand behandeln, veröffentlicht worden sind; dagegen ist die Anzahl der Trennungen von Metallen derselben Gruppe, sowie die der Gruppen voneinander noch äußerst unvollständig; gerade hierauf aber richten jetzt die Chemiker, welche sich mit elektrolytischen Arbeiten beschäftigen, ihre größte Aufmerksamkeit. In der That dürfte der Forscher auf diesem Gebiete noch manche Erfolge erzielen.

Eine Lücke, deren Ausfüllung erwünscht wäre, findet sich beispielsweise bei den Metallen, welche der Analytiker in der zweiten Gruppe zusammenfaßt, nämlich: Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber (als Oxyd), Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium. Es giebt bisher keine elektrolytische Methode zur Trennung der ersten drei von den anderen Gliedern der Gruppe. Ist der Elektrolytiker z. B. vor die Aufgabe gestellt, ein Gemenge von Kupfer, Arsen, Antimon und Zinn voneinander zu trennen, so ist er, wie die Prüfung der einschlägigen Litteratur zeigt, auf die übliche gewichtsanalytische Methode der Behandlung mit Schwefelnatrium angewiesen. Ein solcher Fall steht durchaus nicht vereinzelt da, wenn auch einzelne

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER.

Trennungen in dieser Gruppe schon ausgeführt worden sind. Z. B. gelang es SMITH und FRANKEL,¹ Kupfer von Arsen sowohl in Cyankali- als auch in ammoniakalischer Lösung zu trennen, wobei das Arsen in der Form von Arsensäure zugegen war, und ein großer Überschuss von Ammoniak angewandt wurde. Die Resultate des letzteren Verfahrens sind von MC. KAY bestätigt worden.

Neuerdings haben SMITH und WALLACE über eine erfolgreiche Trennung von Kupfer und Antimon in wechselnden Mengenverhältnissen mit Hülfe von alkalischer Weinsäurelösung berichtet.² Es sind dieses die ersten erfolgreichen Versuche, bei denen mehr als eine bloße Spur Antimon vorhanden war. Kupfer und Zinn sind überhaupt noch nicht elektrolytisch getrennt worden. Über eine Trennung des Cadmiums von Antimon oder Zinn ist ebenfalls nichts bekannt; die Trennung desselben von Arsen haben SMITH und FRANKEL in cyankalischer Lösung ausgeführt. Nicht besser stehen die Dinge bei Blei und Wismut. Die Lösungen dieser Metalle mit einem der anderen Metalle der Gruppe (As, Sb, Sn) konnten bisher nicht elektrolytisch getrennt werden. Bei Quecksilber liegt etwas mehr Material vor. Enthält eine Quecksilberoxydlösung zugleich Arsen in der Form von Arsensäure und einen hinreichenden Überschuss von Cyankalium, so läßt sich das Quecksilber unschwer trennen. Diese Resultate legten die Frage nahe, ob sich nicht eine allgemein verwendbare Methode zur Trennung der basischen Oxyde dieser zweiten Gruppe von einigen oder allen sauren Oxyden derselben finden lasse.

Dieses Problem habe ich mich bemüht zu lösen. Die von SMITH und WALLACE zur Trennung von Kupfer und Antimon angewandte Methode liefs vermuten, daß in der Anwendung der alkalischen Weinsäurelösung das richtige Mittel gegeben war; ebenso deuteten die Trennungen vom Arsen darauf hin, daß die sauren Oxyde vorteilhaft in der höchsten Oxydationsstufe zugegen sein müßten. Die Ergebnisse haben meine höchsten Erwartungen vollständig gerechtfertigt. Die Resultate sind, soweit ich die Untersuchung ausgedehnt habe, durchgängig genau.

Da wir eine Trennung des Kupfers von Arsen und von Antimon schon besitzen, so war meine Aufmerksamkeit zunächst gerichtet auf die Trennung des

¹ *Amer. Chem. Journ.* 12, 428.

² *Diese Zeitschr.* 4, 273.

Kupfer von Zinn.

Es wurde eine Lösung von Kupfersulfat hergestellt, welche 0.0999 g metallisches Kupfer in 10 ccm — der jedesmal angewandten Menge — enthielt. Ungefähr 0.1 g metallisches Zinn (variierend von 0.1020 bis 0.1057) wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und Bromwasser zugegeben, bis die Lösung gefärbt blieb, ein Zeichen, daß alles Zinn oxydiert war. Ich kam auf die Vermutung, daß das Zinn Eisen enthalten könnte, und da letzteres aus alkalischer Weinsäurelösung durch den Strom gefällt wird, so mußte für seine Entfernung gesorgt werden. Die Zinnlösung wurde demgemäß zur Trockene verdampft, mit Natronlauge aufgenommen, die Lösung verdünnt, das Eisen abfiltriert und das Filtrat, welches das Zinn (als Natriumstannat) enthielt, mit Weinsäure neutralisiert. Zu dieser Lösung wurden 4 g Weinsäure zugegeben und nach gänzlicher Lösung derselben 10 ccm wässrigen Ammoniaks (spez. Gew. 0.932). Hierzu wurden nach dem Abfiltrieren geringer Unreinigkeiten, die durch die Weinsäure hineingebracht werden, 10 ccm der oben-erwähnten Kupferlösung (enthaltend 0.0999 g Cu) zugegeben, das Ganze in eine Platinschale von 200 ccm Inhalt gebracht und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher die Flüssigkeit zersetzte, wurde durch 5 oder 6 in Reihen geschaltete „gravity cells“ geliefert; die Anode bestand aus einer flachen Platinspirale. Im Stromkreise war ein Voltameter eingeschaltet. Die Operation begann 4 Uhr nachmittags und wurde bis zum nächsten Morgen 8 Uhr 30 Minuten im Gange gelassen; vor Ablauf dieser Zeit war bereits alles Kupfer abgeschieden. Am vorteilhaftesten wurden Ströme verwendet, welche in der Minute 0.4—1.2 ccm Knallgas lieferten. Sofort nach Unterbrechung des Stromes durch Herausnehmen der Anode aus der Lösung muß die Flüssigkeit, die noch stark nach Ammoniak riechen soll, schnell aus der Schale abgegossen werden, worauf letztere mit lauwarmem destilliertem Wasser vorsichtig innen ausgespült und geleert wird. Dieses Waschen mit warmem Wasser wird drei- oder viermal ganz schnell wiederholt, worauf man in derselben Weise mit kleinen Mengen absoluten Alkohols nachwäscht. Die Schale wird dann sorgfältig auf dem Rande einer warmen Platte getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Große Sorgfalt muß beim Trocknen darauf verwendet werden, daß die Schale nicht zu warm wird, da sich sonst das Metall leicht oxydiert; das aus Weinsäurelösung abgeschiedene Kupfer hat nämlich nicht das glänzende Aussehen des aus schwefelsäure-

oder cyankaliumhaltigen Lösungen abgeschiedenen Metalles; es sieht sammetartig, dunkelrot aus, liegt aber nichtsdestoweniger der Schale fest an.

Bei einer Stromstärke von 1 ccm Knallgas pro Minute ist die Fällung in 5 Stunden vollständig. Ein grosser Überschuss von Ammoniak ist ohne schädliche Einwirkung. Folgende Beispiele dienen zur näheren Erläuterung des Verfahrens.

1. Versuch.

0.1087 g metallisches Zinn wurden in Salzsäure gelöst, oxydiert, zur Trocknis verdampft, mit Wasser und Natronlauge aufgenommen, filtriert, mit Weinsäure neutralisiert, 4 g feste Weinsäure und dann 10 ccm Ammoniak zugesetzt. 10 ccm der Kupferlösung (0.0999 Cu) wurden zugegeben, das Ganze in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung des Stromes ausgesetzt. Derselbe lieferte 0.4 ccm Knallgas pro Minute; die Einwirkungszeit war 17 Stunden. Das abgeschiedene Kupfer wog 0.1001 g.

2. Versuch.

0.1039 g metallisches Zinn wurden behandelt, wie oben. Zu 10 ccm Kupferlösung wurden 4 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak zugefügt und ein Strom, welcher 1 ccm Knallgas in der Minute entwickelte, 15 $\frac{1}{2}$ Stunden einwirken gelassen. Das abgeschiedene Kupfer wog 0.0997 g.

3. Versuch.

0.1044 g Zinn wurden behandelt, wie vorher, 4 g Weinsäure und 20 ccm Ammoniak zugefügt, 10 ccm der Kupferlösung zugegeben und 5 Stunden lang ein Strom von 1.2 ccm Knallgas angewandt. Das abgeschiedene Kupfer wog 0.0997 g.

Da es sich demnach als möglich erwies, Kupfer von Arsen, Antimon und Zinn einzeln zu trennen, war mein Bestreben zunächst darauf gerichtet, die Trennung desselben von den drei anderen Metallen zusammen vorzunehmen.

Kupfer von Arsen, Antimon und Zinn.

Auf die Erfahrung von SMITH, FRANKEL und WALLACE gestützt, wandte ich die drei Säureoxyde in ihrer höchsten Oxydationsstufe an. Demgemäss wurden die Lösungen, wie folgt, hergestellt: 3.3342 g arsenige Säure wurden in Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) gelöst und die Lösung zur Trockene eingedampft. Die so gebildete Arsensäure wurde mit Wasser aufgenommen, von geringen Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit destilliertem Wasser auf 250 ccm verdünnt. Man erhielt so eine Lösung, welche in 10 ccm 0.1009 g metallisches Arsen enthielt. Für die Antimonlösung wurde eine Quantität Brechweinstein $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ in Wasser gelöst, stark verdünnt und dann mit Bromwasser gekocht, bis eine bleibende Färbung die vollständige Oxydation des Antimons anzeigte. Eine kleine Menge

Weinsäure wurde hinzugefügt, um die Fällung von basischem Salz zu verhindern. Die Lösung wurde filtriert und auf 250 ccm verdünnt; sie enthielt also 0.1024 g metallisches Antimon in 10 ccm.

Die Zinnlösung wurde in derselben Weise hergestellt, wie oben bei der Trennung des Kupfers von Zinn angegeben; sie enthielt 0.1031 g metallisches Zinn in 10 ccm.

Zur Darstellung der Kupferlösung wurden etwas mehr als 20 g Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst, von einer geringen Menge unlöslichen Rückstandes abfiltriert und mit destilliertem Wasser auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung enthielten 0.1016 g metallisches Kupfer (gefunden durch direkten Versuch mittelst Elektrolyse der ammoniakalischen Weinsäurelösung).

Am geeignetsten für die Trennung erwies sich eine Lösung von 8 g Weinsäure, 30 ccm Ammoniak und 10 ccm der oben besprochenen Lösungen von Kupfer, Arsen, Antimon und Zinn. Eine Versuchsdauer von 5 Stunden und ein Strom von 0.8 ccm Knallgas pro Minute erwiesen sich als ausreichend, um eine vollständige, von den drei anderen Metallen absolut freie Fällung des Kupfers zu erzielen. Das Kupfer hat hierbei dasselbe Aussehen, wie bei der Trennung von Zinn, und wird auf dieselbe Weise gewaschen und getrocknet. Es ist jedoch absolut notwendig, die angegebenen Mengen Weinsäure und Ammoniak einzuhalten, weil sonst Antimon, bis zur Hälfte der vorhandenen Menge, gefällt werden kann.

In folgendem gebe ich die Einzelresultate:

1. Versuch.

8 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 30 ccm Ammoniak zugefügt und die Lösung filtriert. Hierzu gab man je 10 ccm der oben erwähnten Lösungen von Arsen, Antimon, Zinn und Kupfer (0.1016 g in 10 ccm) und verdünnte die Lösung auf 175 ccm. Die fünfständige Einwirkung eines Stromes von 0.8 ccm Knallgas ergab 0.1019 g metallisches Kupfer.

2. Versuch.

Angewandt wurden genau dieselben Mengen, wie in Versuch 1, unter Einhaltung derselben Bedingungen bezüglich Dauer und Stromstärke. Das Resultat ergab eine Abscheidung von 0.1010 g metallischen Kupfers, statt 0.1016 g.

Nachdem so die Trennung des Kupfers gelungen war, beschäftigte ich mich zunächst mit dem Cadmium, und zwar zuerst mit seiner Trennung vom Antimon, welche die meisten Schwierigkeiten zu bieten schien.

Cadmium von Antimon.

Die Antimonlösung war die oben angewandte. Die Cadmiumlösung war aus dem Nitrat hergestellt und enthielt 0.0916 g metal-

lisches Cadmium in 10 ccm (bestimmt durch elektrolytische Fällung in Cyankalilösung). Die einzige Schwierigkeit, welche bei dieser Trennung besteht, ist die, daß der Strom schwach sein muß, weil andererseits das Cadmium zu schwammig abgeschieden wird, um gehörig ausgewaschen werden zu können. Der Strom muß daher die Nacht hindurch einwirken. Das abgeschiedene Cadmium ist nicht sehr glänzend und bildet gern hie und da zusammengeballte, schwammige Massen, welche jedoch ohne Verluste ausgewaschen werden können, wenn man beim Auf- und Abgießen des Waschwassers mit Vorsicht zu Werke geht. Die Schale mit dem Niederschlage wird nach dem Waschen mit Wasser vorsichtig getrocknet. Das Waschen mit Alkohol ist unnötig.

Es folgen die erhaltenen Resultate:

1. Versuch.

5 g Weinsäure werden in heißem Wasser gelöst, 15 ccm Ammoniak zugefügt und die Lösung von den geringen Verunreinigungen der Weinsäure abfiltriert. 10 ccm der oben erwähnten Antimonlösung und ebensoviel der Cadmiumlösung (0.0916 g metallisches Cadmium) wurden zugegeben, das Ganze in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung des Stromes 16 Stunden (über Nacht) überlassen. Das Cadmium wurde mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet; es wog 0.0920 g.

2. Versuch.

Die Lösung war dieselbe, wie beim vorausgehenden Versuch. Der Strom lieferte 0.3 ccm Knallgas pro Minute. Nach einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden wog das abgeschiedene Cadmium 0.0925 g.

3. Versuch.

Die Lösung war dieselbe, wie beim letzten Versuch. Der Strom lieferte 0.4 ccm Knallgas pro Minute und fällte bei einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden 0.0925 g metallisches Cadmium.

Cadmium von Zinn.

Die Zinnlösung war in diesem Falle dieselbe, wie bei der Trennung von Arsen, Antimon und Zinn von Kupfer angegeben, und auch die später benutzten Probeflüssigkeiten, die Arsenlösungen (0.1009 g metallisches Arsen in 10 ccm), die Zinnlösungen (0.1031 g Zinn in 10 ccm) und die Antimonlösungen (0.1024 g Antimon in 10 ccm), waren ganz in derselben Weise hergestellt. Die Trennung bietet keine Schwierigkeiten, und das Metall scheidet sich in guter Form ab, wenn man die oben erwähnte Vorsichtsmaßregel beachtet, sich eines schwachen, aber lange Zeit einwirkenden Stromes zu bedienen. Das Metall wurde nur mit heißem Wasser gewaschen und dann auf dem Rande einer heißen Platte getrocknet.

1. Versuch.

5 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 15 ccm Ammoniak zugegeben, dann 10 ccm der Zinnlösung und 10 ccm der Cadmiumlösung (0.0916 g). Die Flüssigkeit wurde in der Platinschale auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes von 0.1 ccm Knallgas pro Minute 18 $\frac{1}{2}$ Stunden lang ausgesetzt. Das abgeschiedene Cadmium wurde mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 0.0914 g.

2. Versuch.

Die Bedingungen und angewandten Mengen waren hier ganz dieselben, wie bei dem letzten Versuch, außer daß der benutzte Strom 0.2 ccm Knallgas entwickelte und 18 Stunden einwirkte. Das Cadmium wog 0.0918 g.

Cadmium von Arsen.

Die benutzten Lösungen waren dieselben, wie vorher. Angewandt wurden 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak. Diese Mengenverhältnisse erwiesen sich als die geeignetsten bei allen Trennungen, bei denen nur zwei Metalle zugegen waren; demgemäß wurde in diesem Falle auch in dem übrigen Teil der Arbeit an denselben festgehalten. Waren dagegen mehr als zwei Metalle zugegen, so erwies es sich als erforderlich, die Menge der Weinsäure und des Ammoniaks auf 8 g, bzw. 30 ccm zu erhöhen. Die Weinsäure wurde zuerst in Wasser gelöst, Ammoniak-, Arsen- und Cadmiumlösung zugegeben, die Flüssigkeit in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und dann elektrolysiert. Der Niederschlag unterschied sich in keiner Weise von dem bei der Trennung des Cadmiums vom Zinn erhaltenen.

1. Versuch.

5 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 15 ccm Ammoniak zugegeben, die Lösung filtriert und 10 ccm der Arsenlösung und 10 ccm der Cadmiumlösung (0.0916 g Cd) zugesetzt. Das Gemisch wurde in die Platinschale gebracht, auf 175 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes von 0.3 ccm Knallgas pro Minute 16 Stunden lang ausgesetzt. Das abgeschiedene Cadmium wog nach dem Waschen und Trocknen 0.0913 g.

2. Versuch.

Angewandt wurden dieselben Mengen unter denselben Bedingungen, außer daß der Strom 0.2 ccm Knallgas pro Minute entwickelte. Das abgeschiedene Cadmium wog 0.0921 g.

Cadmium von Arsen, Antimon und Zinn.

Die zu elektrolysierende Lösung bestand aus einem Gemisch der Arsen-, der Antimon- und der Zinnlösung mit der Cadmiumlösung. Die Zugabe der Weinsäure wurde auf 8 g, die des Ammoniaks auf 30 ccm erhöht. Das von den drei anderen Metallen getrennte

Cadmium unterschied sich in keiner Beziehung von dem bei der Trennung von jedem einzelnen derselben erhaltenen. Es hatte dasselbe Aussehen und wurde auf dieselbe Weise gewaschen und getrocknet.

1. Versuch.

8 g Weinsäure wurden in Wasser gelöst, 30 ccm Ammoniak und je 10 ccm der Arsen-, Antimon-, Zinn- und Cadmiumlösung (0.0916 g Cd) zugegeben. Der Strom erzeugte pro Minute 0.25 ccm Knallgas, wirkte 18 Stunden ein und schied 0.0915 g metallisches Cadmium ab.

2. Versuch.

Die Bestandteile wurden in denselben Mengen angewandt, wie beim ersten Versuch. Der Strom, welcher 0.4 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, wirkte 16 Stunden und schied 0.0920 g Cadmium ab.

3. Versuch.

Es wurden wieder dieselben Mengen angewandt; der Strom entwickelte 0.3 ccm Knallgas pro Minute und schied 0.0918 g metallisches Cadmium ab.

Nachdem so Cadmium und Kupfer bei Gegenwart von Arsen, Antimon und Zinn in ammoniakalischer Weinsäurelösung durch den elektrischen Strom abgeschieden worden waren, wandte ich meine Aufmerksamkeit zunächst dem Wismut zu.

Wismut von Arsen.

Die Wismutlösung wurde hergestellt durch Lösen von 5.8 g Wismutnitrat $\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ unter Zufügung von so viel Salpetersäure, daß die Bildung basischer Salze verhindert wurde. Die Lösung wurde auf 400 ccm verdünnt und davon 10 ccm für die Bestimmung des Wismuts angewandt. Das durch den elektrischen Strom aus alkalischer Weinsäurelösung abgeschiedene Metall wog 0.0518 g. Von jetzt an wurde in der Weise einheitlich verfahren, daß man 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak zugab, wenn zwei Metalle, und 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak hinzufügte, wenn vier Metalle zugegen waren.

Wismut von Arsen.

Die Lösung wurde hergestellt, wie in allen vorhergehenden Fällen, überhaupt die ganze Operation in derselben Weise geleitet bis auf die Dauer des Auswaschens. Das aus alkalischer Weinsäurelösung abgeschiedene Wismut setzt sich nämlich nicht so fest auf der Platinschale ab, wie Cadmium oder Kupfer. Infolgedessen mußte das Auswaschen sehr vorsichtig geschehen. Trocknet man zu lange, so scheint sich das Metall schon bei sehr geringer Hitze zu oxydieren. Demgemäß wurde nach der vollständigen Abscheidung die

Anode herausgenommen, die Flüssigkeit vorsichtig und schnell von dem abgeschiedenen Wismut dekantiert und das Waschwasser vorsichtig auf- und abgegossen. Diese Operation wurde drei- bis viermal wiederholt, worauf ebenfalls drei- bis viermal mit absolutem Alkohol nachgewaschen wurde. Die Schale wurde auf eine sehr mäßig erwärmte Platte gesetzt und die Verdunstung des Alkohols durch leichtes Blasen befördert. Man wendet vorteilhaft für die Abscheidung des Wismuts einen schwachen, längere Zeit einwirkenden Strom an; andernfalls ist der Niederschlag zu schwammig und läßt sich schwer auswaschen.

Versuch.

Die Lösung enthielt 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak, 0.1009 g metallisches Arsen und 0.0518 g Wismut. Sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der angewandte Strom, welcher 0.3 ccm Knallgas pro Minute erzeugte, fällte bei einer Einwirkungs-dauer von 16 Stunden 0.0514 g metallisches Wismut.

Wismut von Antimon.

Die Arbeitsweise war auch in diesem Falle genau dieselbe, wie bei der Trennung des Wismuts vom Arsen angegeben. Das gefällte Metall unterschied sich weder in seinem Aussehen, noch in der Art der Abscheidung von dem bei Gegenwart von Arsen erhaltenen.

Versuch.

Die Lösung enthielt 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak, 0.1024 g metallisches Antimon und 0.0518 g metallisches Wismut; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher pro Minute 0.22 ccm Knallgas entwickelte, schied bei einer Einwirkungs-dauer von 16½ Stunden 0.0513 g metallisches Wismut ab.

Wismut von Zinn.

Der Vorgang war hier genau derselbe, wie bei der Trennung von Antimon oder Arsen von Wismut. Das abgeschiedene Wismut wurde, wie oben, behandelt und hatte genau dasselbe Aussehen.

Versuch.

Die Lösung enthielt 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak, 0.1031 g metallisches Zinn, 0.0518 g metallisches Wismut und wurde mit destilliertem Wasser auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.2 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, schied bei einer Einwirkungs-dauer von 16½ Stunden 0.0514 g metallisches Wismut ab.

Wismut von Arsen, Antimon und Zinn.

Die Arbeitsweise war auch hier genau so, wie vorher; das Wismut schied sich ebenso leicht und in ebenso reiner Form ab, wie bei der Trennung von jedem einzelnen der drei Metalle.

Versuch.

Die Lösung enthielt 0.0518 g Wismut, 0.1009 g Arsen, 0.1024 g Antimon, 0.1031 g Zinn, 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt und 16 $\frac{1}{2}$ Stunden lang einem Strome ausgesetzt, welcher pro Minute 0.2 ccm Knallgas entwickelte. Nach dem Waschen und Trocknen wog das Wismut 0.0513 g.

Nachdem sich die angegebene Methode bei Kupfer, Cadmium und Wismut bewährt hatte, wandte ich dieselbe nun auf das Studium des Quecksilbers (in der Oxydform) an. Die Lösung wurde hergestellt durch Auflösen von 6.88 g Quecksilberchlorid in destilliertem Wasser und auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung enthielten 0.0933 g metallisches Quecksilber. Zuerst wurde ausgeführt die Trennung des Quecksilber von Zinn.

Es war nach meiner Ansicht zweifelhaft, ob sich die Quecksilberverbindung in alkalischer Weinsäurelösung bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak überhaupt vollständig lösen würde. Ich fand jedoch, daß, wenn die Quecksilberchloridlösung vor der Zugabe von Ammoniak mit der Weinsäurelösung gemischt wird, eine Störung kaum zu befürchten ist, obgleich sich auch dann in einigen Fällen die Doppelverbindung (Mercurammoniumverbindung) bildete, besonders, wenn die Lösungen nicht verdünnt genug waren. Verfährt man jedoch mit der nötigen Sorgfalt, so kann auch die Quecksilberlösung zuletzt zugegeben werden. Wenn die Lösung gehörig verdünnt ist und das Quecksilbersalz unter fortwährendem Rühren zugegeben wird, so bleibt alles ganz schön in Lösung. Die Quecksilber- und die Zinnlösung wurden dann mit Weinsäure und Ammoniak versetzt, die Lösung verdünnt und der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Die Fällung geht ganz schnell von statten, besonders bei Anwendung eines schwachen Stromes. Das abgeschiedene Metall bildet einen glänzenden Überzug mit leichter Neigung zur Tropfenbildung. Das Quecksilber wird mit heißem Wasser drei- oder viermal gewaschen und dann getrocknet, indem man die Schale in die warme Hand nimmt und vorsichtig hineinbläst, um die Verflüchtigung zu befördern. Versucht man die Schale auf einer warmen Platte zu trocknen, so läuft man Gefahr, daß sich ein Teil des Quecksilbers mit verflüchtigt.

Versuch.

10 ccm Quecksilberlösung (0.0933 g Hg) und 10 g Zinnlösung, 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak wurden zu einer Lösung von 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.2 ccm Knallgas pro Minute entwickelte, schied bei sechsständiger Einwirkung 0.0930 g Quecksilber ab.

Quecksilber von Arsen.

Der eingeschlagene Weg war hier genau derselbe, wie bei der Trennung des Quecksilbers von Zinn. Die Zinnlösung wurde nur durch die Arsenlösung ersetzt.

Versuch.

Die Lösung enthielt 0.0933 g Quecksilber, 0.1009 g Arsen, 5 g Weinsäure und 15 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.33 ccm Knallgas entwickelte, schied bei einer Einwirkung von 5 Stunden 0.0928 g metallisches Quecksilber ab.

Quecksilber von Antimon.

Versuch.

Die Lösung enthielt 0.1024 g Antimon, 5 g Weinsäure, 15 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher pro Minute 0.5 ccm Knallgas entwickelte, schied bei einer Einwirkungsdauer von 6 Stunden 0.0932 g metallisches Quecksilber ab.

Quecksilber von Arsen, Antimon und Zinn.

Die Lösung wurde hergestellt, wie bei den drei vorhergehenden Trennungen, abgesehen von der größeren Zugabe von Weinsäure und Ammoniak. Die Art der Abscheidung des Quecksilbers geschah hier in etwas anderer Form. Ein Teil desselben lag, wie in den anderen Fällen, als glänzender Überzug den Wandungen der Schale an; ein ganz beträchtlicher Teil des Metalls dagegen hatte sich zu ganz kleinen, fast pulverförmigen Tropfen vereinigt, ein Umstand, der das Auswaschen äußerst schwierig gestaltete. Der flüssige Inhalt der Schale wird nach dem Herausnehmen der Anode vorsichtig von dem Pulver abgegossen, dann wird kochendes Wasser zugegeben, die Wandungen werden damit durch Umschwenken abgespült und wiederum sorgfältig dekantiert. Diese Operation wird sechs- oder siebenmal wiederholt, indem man die letzten Tropfen nicht mit abgießt, um Verluste an Quecksilber zu vermeiden. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaßregel ist es nicht schwer, gute Resultate zu erhalten, die geringste Übereilung hat dagegen Quecksilberverluste zur Folge. Bleibt viel Wasser bei dem Quecksilber zurück, so ist natürlich die Verflüchtigung desselben mittelst der Wärme der Hand äußerst lästig, jedoch das einzig sichere Verfahren.

1. Versuch.

Die Lösung enthielt 0.0933 g Quecksilber, 0.1009 g Arsen, 0.1024 g Antimon, 0.1031 g Zinn, 8 g Weinsäure und 30 ccm Ammoniak; sie wurde auf 175 ccm verdünnt. Der Strom, welcher 0.5 ccm Knallgas in der Minute entwickelte, schied bei einer Einwirkungsdauer von 16 Stunden 0.0935 g Metall ab.

2. Versuch.

Die Bedingungen waren dieselben, wie beim ersten Versuch. Der S entwickelte 0.4 ccm Knallgas und schied 0.0935 g Quecksilber ab.

Die Trennung des Bleies von Arsen, Antimon und Zinn ist bisher noch nicht in Angriff genommen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. EDGAR F. SMITH, dessen Anregung hin die obige Untersuchung unternommen und unter dessen Aufsicht sie zu Ende geführt wurde, meinen verbindlich Dank aussprechen.

University of Pennsylvania, den 1. Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1893.

Die Umwandlung des gelben Phosphors in den roten.

Von

J. W. RETGERS.

Vor kurzer Zeit habe ich nachgewiesen,¹ daß die gewöhnlich als „amorpher Phosphor“ bezeichnete Modifikation dieses Elementes feinkrystallinisch und doppelbrechend ist.

Herr MUTHMANN² hat meine Beobachtungen, welche ich nur an dem käuflichen Produkt anstellte, wiederholt und sie, was die Hauptsache betrifft, bestätigt gefunden, so daß es jetzt wohl feststeht, daß das Produkt, welches man täglich im Laboratorium und in der Technik „amorpher Phosphor“ nennt, eine krystallinische Substanz ist, und daß man das Wort „amorph“ deshalb besser vermeidet und nur von „rotem Phosphor“ spricht.³

¹ *Diese Zeitschr.* [1893] 8, 399.

² *Diese Zeitschr.* [1893] 4, 303.

³ Daß, wie Herr MUTHMANN behauptet, der Ausdruck „roter Phosphor“ „ohnehin gebräuchlicher“ sei, kann ich nicht zugeben. Die Bezeichnung „amorpher Phosphor“ erfreut sich bis jetzt noch des lebhaftesten Gebrauchs in allen chemischen Lehrbüchern. Daß Forscher, wie RAMMELSBERG (*Krystallographische Chemie*) und LEHMANN (*Molekularphysik*), welche mit krystallographischen und mikroskopischen Untersuchungen vertraut sind, ihn vermeiden und vorsichtshalber nur von „rotem Phosphor“ sprechen, ist selbstverständlich. In den größeren chemischen Lehrbüchern dagegen, wie z. B. in dem ausführlichen GMELIN-KRAUTSCHEN, wird der Ausdruck „amorpher Phosphor“ oft sogar mit Vorliebe benutzt. Daß Herr MICHAELIS in der jüngsten Auflage des GRAHAM-OTTO-SCHEN Lehrbuchs das Wort „roter Phosphor“ ausschließlich benutzt, wie Herr MUTHMANN behauptet, ist nicht richtig, denn schon beim flüchtigen Durchsehen trifft man hier den Ausdruck „amorpher Phosphor“ zahlreiche Male an, wie z. B. im 2. Bande auf den Seiten 298, 323, 415, 419, 426, 440, und im 4. Bande (Supplement) auf Seite 1517. — Sogar in den modernsten Lehrbüchern wird noch immer von „amorphem Phosphor“ neben „rotem Phosphor“ gesprochen, wie z. B. in OSTWALD, *Allg. Chemie* [1891] 1, 100 u. 982, und in DAMMER, *Anorganische Chemie* [1892] 1, 527. — Dies alles gilt nur für die größeren Handbücher; in den kleineren Lehrbüchern, wie z. B. RICHTER, ARENDT etc., trifft man den unrichtigen Ausdruck fortwährend an. Das Wort „amorpher Phosphor“ wird also heutzutage noch sehr flott gebraucht, und ein nachdrücklicher Hinweis auf das Verwerfliche desselben kam mir nicht überflüssig vor.

Die beiden französischen Forscher TROOST und HAUTEFEUILLE haben im Jahre 1874 eine Untersuchung¹ publiziert über den roten Phosphor, welcher sich bei längerem Erhitzen des gelben bei hoher Temperatur bildet, und gefunden, daß das umgewandelte Produkt aus zwei Teilen bestand: einer prachtvoll rot gefärbten Substanz mit glasigem Bruch und einer dunkleren, grauviolettartigen Masse. Die beiden Forscher sprechen in ihrer ganzen Arbeit nicht von amorph, sondern nur von „cassure vitreuse“ und „cassure conchoïde“ und haben leider die wichtige optische Prüfung versäumt. Weil ich auf den muscheligen Bruch als Kriterium für Amorphie wenig Wert lege (weil, wie ich schon mehrmals hervorhob, mehrere ausgezeichnet krystallinische Körper muschelig wie Glas brechen)², so glaubte ich anfangs nicht anders, als daß die zwei Modifikationen nur verschiedene Ausbildungsweisen einer und derselben Substanz sein würden.

Herr MUTHMANN hat den Versuch der beiden französischen Forscher wiederholt und den hellrot gefärbten Phosphor einfach brechend gefunden, was in Verbindung mit dem muscheligen Bruch ihm Veranlassung giebt, diesen Körper als echt amorph zu bezeichnen.

Vorher sei es mir gestattet, darauf hinzuweisen, daß dieser „hellrote Phosphor“ ein ganz anderes Produkt ist als das im täglichen Leben „amorpher Phosphor“ genannte. Letzterer ist das Jedem bekannte chokoladenfarbige, fast undurchsichtige Pulver.

¹ *Compt. rend.* [1874] 78, 748.

² Zwar spricht das Fehlen eines muscheligen Bruches, also das Auftreten deutlicher Spaltungsdurchgänge, bestimmt gegen Amorphie, nicht aber das Vorkommen desselben dafür. — Zu den früher (*diese Zeitschr.* [1893] 4, 425), angeführten Beispielen läßt sich noch das Eis fügen. Auch dies bricht wie Glas mit dem schönsten muscheligen Bruch. Wäre es nicht doppeltbrechend, sondern regulär, so würde man ein Stück Eis auf Grund des glasigen Bruches und der Isotropie für eine amorphe Substanz halten. — Der stärkste Beweis, wie wenig Wert dieser „muschelige Bruch“ gerade in unserem Falle hat, liefert die Tatsache, daß nicht bloß der hellrote Phosphor, sondern auch der dunkel grauviolette Phosphor, welcher also sicher krystallinisch ist, einen „cassure conchoïde“ hat. — „Dieser rote Phosphor (der Herren TROOST und HAUTEFEUILLE) im krystallisierten Zustande erscheint im kompakten Zustande violett-schwarz, vom Aussehen eines geschmolzenen Körpers mit muschelförmigem Bruch und (rot) durchscheinenden Rändern.“ (GRAHAM-OTTO [1881] 2, 296). Aus dieser Beschreibung kann jeder sehen, wie ein feinkrystallinisches Aggregat einem amorphen Körper täuschend ähnlich sehen kann. Wird hierbei das Mikroskop und das polarisierte Licht nicht benutzt, so bleibt alles bei Vermutungen.

Dafs dieses käufliche Produkt, wie Herr MUTHMANN sich ausdrückt, eine „Mischung von krystallinischem und amorphem Phosphor“ ist, kann ich nicht zugeben. In dem mir zur Verfügung stehenden roten Phosphor des Handels fand ich das meiste fast ganz undurchlässig für das Licht, die vereinzelt ganz dünnen dunkelkarmoisinroten Teilchen wirkten jedoch sämtlich auf das polarisierte Licht; hellrotes isotropes Material fand ich nicht darin. Jedoch auch Herr MUTHMANN giebt an, nur einmal in drei Mustern des käuflichen Produktes isotrope Partikelchen angetroffen zu haben. Es kann also höchstens nur als „in Spuren auftretend“ bezeichnet werden.¹

Da ich jedoch begierig war, den hellroten, einfach brechenden Phosphor kennen zu lernen, habe ich den Versuch des langdauernden Erhitzens des gelben Phosphors in einer zugeschmolzenen Glasröhre wiederholt und das hierbei auftretende Produkt mikroskopisch und optisch untersucht.

Ich habe diese Untersuchung verbunden mit einer anderen, nämlich derjenigen aller Umwandlungsstadien des gelben in den roten Phosphor, besonders der so interessanten ersten Anfänge des Rotwerdens, welche, soviel mir bekannt, noch nicht untersucht sind. — Weil diese ersten Umwandlungerscheinungen gerade für die richtige Interpretation der später bei hoher Temperatur erfolgenden wichtig sind, erlaube ich mir, sie vorangehen zu lassen.

Meine jetzige Arbeit zerfällt also in zwei Teile:

1. die Untersuchung der Umwandlung des gelben in den roten Phosphor bei allmählich gesteigerter Temperatur;
2. die Untersuchung der zwei Modifikationen des roten Phosphors, welche bei hoher Temperatur entstehen (der hellrote isotrope und der fast undurchsichtige chokoladenfarbige).

§ 1. Die Umwandlung des gelben Phosphors bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Um die ersten Anfangsstadien dieser Umsetzung unter dem Mikroskop verfolgen zu können, bin ich etwas abgewichen von der gewöhnlich befolgten Methode des Erhitzens in zugeschmolzenen Glas-

¹ Es ist dies auch selbstverständlich, weil technisch der rote Phosphor jedenfalls ziemlich stark und andauernd erhitzt wird, um den gelben Phosphor möglichst vollständig umzusetzen, so dafs hier das hellrote Produkt, welches nach TROOST und HAUTEFEUILLE bei 500° C. gänzlich verschwunden ist, nicht oder nur in Spuren auftreten kann.

röhren, welche vorher mit CO_2 gefüllt werden. Sie geben wegen ihrer Krümmung ein höchst undeutliches mikroskopisches Bild. Die Zerkümmerung zu Scherben ist wegen der Entzündlichkeit des Phosphors hier sehr mißlich.

Ich brauchte zu meinem Zwecke den Phosphor in einer ganz dünnen Schicht, um hierin die Erhitzung vorzunehmen.

Nach einigen vergeblichen Versuchen habe ich mich für folgendes einfache Verfahren entschieden. Ein kleines Stück (vorher getrockneten) gelben Phosphors von der Größe eines Stecknadelknopfes wird zwischen zwei Objektgläsern bei möglichst gelinder Hitze eingeschmolzen und letztere kräftig zusammengeklemmt. Der Phosphor bildet dann eine äußerst dünne Schicht von 1—2 cm Durchmesser zwischen den Gläsern, welche man jetzt in der Zange dreist über der freien Flamme erhitzen kann, ohne Verbrennung zu befürchten. Zwar bildet sich weit um die Phosphorschicht ein dünner Ring, in welchem Oxydation stattfindet (er leuchtet im Dunkeln und besteht aus gelbrotem P_4O und weißem P_2O_3), weil hier der Phosphordampf mit der Luft in Berührung kommt. Dies schadet aber dem centralen Teil, welcher vollkommen vor Oxydation geschützt ist, nicht. Man kann also hier seine volle Aufmerksamkeit den Umwandlungen durch die Wärme zuwenden, ohne zu fürchten, daß das Bild durch Oxydationserscheinungen getrübt wird. — Man legt ohne jede Gefahr nach jeder Erhitzung die beiden Objektgläser (welche natürlich immer aufeinander bleiben müssen, was sie auch schon wegen der klebrigen Natur des Phosphors thun) unter das Mikroskop.

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, daß man das umständliche Einschmelzen in Glasröhren umgeht und in kurzer Zeit Dutzende von Präparaten machen kann.

Ein Nachteil dieser Methode ist, daß man wegen der großen Dicke des oberen Objektglases nicht die stärkste Vergrößerung anwenden kann, weil man das stärkste Objektiv dem Phosphor nicht genug nähern kann. Ein dünnes Deckgläschen wäre hier besser, dies kann jedoch nur vorsichtig auf den geschmolzenen Phosphor gedrückt werden. Es verträgt nur ganz schwaches Erhitzen, denn, weil es wegen Gefahr des Zerschens nicht kräftig genug geklemmt werden kann, lüftet es sich oft bei der Dampfbildung des Phosphors und giebt so Veranlassung zur Entzündung.¹

¹ Bei dieser Gelegenheit erwähne ich, daß man bei diesen Versuchen nicht zu üngstlich zu sein braucht in Bezug auf die Verbrennung des Phosphors. Wenn es auch hinsichtlich der Sauberkeit des Arbeitens möglichst zu vermeiden

Die Methode des Erhitzens des Phosphors zwischen zwei Objektgläsern läßt uns jedoch bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes des Phosphors im Stich, weil hier der Phosphordampf rasch entweicht. Hier sind wir also gezwungen, die Methode des zugeschmolzenen Glasrohres zu benutzen.

Ich habe deshalb meine Untersuchungen über die allmähliche Änderung des Phosphors durch die Wärme in drei Teile geteilt:

a) Beobachtungen an dem farblosen geschmolzenen Phosphor (Phosphor geklemmt zwischen Objektglas und Deckglas; sehr schwache Erwärmung zwischen 44 und 100 bis 150°).

b) Beobachtungen bei stärker erhitztem Phosphor. (Phosphor geklemmt zwischen zwei Objektgläsern; Erwärmung des Phosphors bis in der Nähe des Siedepunktes 250° C.)

c) Beobachtungen an Phosphor, welcher zum oder über den Siedepunkt erhitzt war (Phosphor in einer zugeschmolzenen Glasröhre).

Ich fing meine Versuche mit der Darstellung vollkommen farblosen Phosphors an, indem ich den immer etwas gelb gefärbten Handelsphosphor unter einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure längere Zeit schmolz. Durch dieses bekannte WÖHLERSche Reinigungsverfahren wurde der Phosphor fast vollkommen farblos, nur in etwas dickeren Teilen hatte er einen schwachen Stich ins Gelbe. Man kann ihn durch Rühren in kaltem Wasser zu Kügelchen von der gewünschten Gröfse (ca. 1 mm Durchmesser) zerkleinern, oder jedesmal mit einem Messer ein kleines Fragment abschneiden.

Schmilzt man ein Körnchen dieses Phosphors zwischen Objekt- und Deckglas bei möglichst gelinder Hitze ein, so bildet es eine farblose flüssige Schicht, die bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleibt, weil bekanntlich Phosphor die Eigenschaft des Überschmelzens in hohem Grade besitzt. Um ihn rasch erstarren zu lassen, bringt man einen Tropfen Äther auf das Deckglas und

ist, so ist es mir dennoch oft vorgekommen, daß der Phosphor zwischen den Gläsern herausquoll und sich an der Luft entzündete. Dies hat jedoch weiter keine schädlichen Folgen, weil die Verbrennung sich zwischen den Gläsern nicht weiter fortpflanzen kann. Sie hört also bald auf. Jedoch sogar im allerschlimmsten Falle, wenn das Glas bei dem Erhitzen zerspringt, verläuft die Verbrennung des sämtlichen Phosphors ohne jede Gefahr, weil man immer nur winzig kleine Stückchen Phosphor angewandt hat.

erzeugt durch Blasen eine kräftige Kälte,¹ die den Phosphor bald zum Erstarren bringt. Durch Drücken auf das Deckglas kann man sehen, ob der Phosphor fest geworden ist, indem die Konturen der Schicht sich dann nicht mehr ändern. Denn beobachten kann man den Übergang von flüssigem in festen Phosphor nicht. Während fast immer bei einer Schmelze der flüssige Zustand klar, der starre trüb ist, indem sich ein Aggregat oder Filz von Krystallen bildet, ist dies beim Phosphor nicht der Fall. Er erstarrt vollkommen durchsichtig, wie ein amorpher Körper, z. B. wie geschmolzener Kanadabalsam. Es ist dies zugleich ein höchst lehrreiches Beispiel, wie man sich bei dem Studium der Amorphie in acht nehmen muß. Wenn man nicht wüßte, daß der farblose Phosphor, z. B. aus Lösungen, leicht krystallisiert (in Rhombendodekaedern), würde man den aus dem Schmelzfluß erstarrten Phosphor einfach für einen amorphen Körper halten, besonders weil uns hier wegen der Zugehörigkeit zum regulären System das polarisierte Licht im Stiche läßt. Diese Schwierigkeit ist keine übertriebene, denn der farblose Phosphor ist thatsächlich mehrmals für amorph gehalten worden. Sowohl MITSCHERLICH,² als später HITTOFF³ haben dies gethan, und letzterer hat sogar den farblosen „amorphen“ Phosphor mit dem amorphen Selen verglichen.

Daß dennoch der farblose Phosphor krystallinisch ist, dafür sprechen nicht nur die zahlreiche Male von verschiedenen Forschern beobachteten, sowohl aus dem Schmelzfluß, als aus Lösungen, oder durch Sublimation erhaltenen, oft großen Krystalle (siehe z. B. RAMMELSBERG *Kryst.. Chem.* 1, 92), sondern man braucht nur eine Phosphorstange durchzubrechen, um die großblättrige Struktur (sie sieht aus, wie eine zerbrochene Zinkstange) zu beobachten. Jedoch auch aus Lösungen kann man leicht durch eigene Versuche Phosphor-krystalle erhalten. Der Phosphor krystallisiert sehr leicht aus warmen konzentrierten Lösungen durch Abkühlen, sehr schwer dagegen

¹ Oder man zerstäubt Äther unten gegen die Glasplatte aus einer der bekannten Zerstäubungsflaschen oder „Rafrâchisseurs“, wie sie zur Zerstäubung kölnischen Wassers gebraucht werden. Es ist dies im allgemeinen eine gute Methode zur Erzeugung einer kräftigen Kälte bei mikroskopischen Arbeiten. Ein Tropfen Wasser läßt sich so z. B. rasch in Eis umwandeln, dessen Struktur man unter dem Mikroskop beobachten kann. Auch zur Erzeugung von Kryohydraten behufs ihrer optischen Untersuchung ist es zu empfehlen. Für sehr niedrige Kältegrade kann man einen feinen Strom CO₂ aus flüssiger Kohlensäure gegen die Glasplatte strömen lassen.

² RAMMELSBERG, *Krystallogr. Chem.*, 1, 90. — ³ *Pogg. Ann.* 84, 214.

durch Verdampfen des Lösungsmittels (es bleiben hierbei fast immer nur Tropfen Phosphor zurück), ebenso wie aus dem Schmelzfluß.

Aus den Lösungen krystallisiert der Phosphor fast ausnahmslos in Rhombendodekaedern, der altbekannten Hauptform dieses Elementes. Um sie rasch zu erzeugen, verfährt man am besten wie folgt: Ein 1 mm kleines Stückchen Phosphor wird auf das Objektglas gelegt, mit möglichst wenig des Lösungsmittels, z. B. Schwefelkohlenstoff, befeuchtet, mit einem Deckglas unter gelinder Erwärmung flachgedrückt. Tritt die Krystallisation nicht ein, so bringt man einen Tropfen Äther auf das Glas und kühlt ab durch Blasen. Die so entstehenden Rhombendodekaeder sind fast immer säulenförmig entwickelt nach einer krystallographischen Axe, so daß sie anisotropen Krystallen, z. B. tetragonalen Säulen mit Deutero- und Teropyramiden äußerst ähnlich sehen. Eine Untersuchung im polarisierten Licht zeigt, daß sie ungeachtet ihrer säulenförmigen Entwicklung vollkommen isotrop, also sicher regulär sind.

Diese Neigung des Phosphors, nach einer Axe stark verlängerte Rhombendodekaeder zu bilden, hat jüngst Veranlassung zur Aufstellung einer neuen „rhombischen“ Phosphormodifikation gegeben. Herr VERNON¹ beschreibt nämlich als solche einen aus „rhombischen Prismen“ bestehenden farblosen Phosphor, der sich außerdem nur durch ganz geringe physikalische Unterschiede (Schmelzpunkt 45.3°C . statt 44.3°C , spez. Gew. 1.827 statt 1.818) von dem gewöhnlichen regulären Phosphor unterscheiden soll. Weil die Krystalle weder gemessen, noch im polarisierten Lichte beobachtet sind, so ist es wohl sicher, daß Herr VERNON hier die bei dem Phosphor ganz gewöhnlichen säulenförmigen Rhombendodekaeder unter Händen gehabt hat, und daß deshalb dieser neu aufgetauchte „rhombische Phosphor“ ruhig zu streichen ist.²

¹ *Phil. Mag.* [1891] **32**, 365.

² Wie dieses auch schon ARZRUNI (*Phys. Chem. d. Kryst.*, 320) vermutet. Es sei dieser „rhombische Phosphor“ zugleich als warnendes Beispiel angeführt, wie gefährlich das Versäumen der doch so leichten Untersuchung im polarisierten Lichte bei den krystallinen Erzeugnissen der Laboratorien ist. — Ein diesem Falle fast vollkommen ähnliches Beispiel liefert das reguläre Zinn-tetraiodid SnJ_4 , welches auf Grund einiger säulenförmig entwickelter Krystalle von NORDENSKIÖLD als rhombisch beschrieben ist, während eine einfache Untersuchung zwischen gekreuzten Nicols diese Säulen als nach einer Axe verlängerte Pentagondodekaeder hatte erkennen lassen, wie sie denn auch schon längst zuvor von GROTH richtig als regulär beschrieben worden sind. (Siehe meine Notiz hierüber im *Zeitsch. Kryst.*, 22.) Diese säulen- oder nadekförmige Ausbildung

Obwohl sich regelmässig ausgebildete, also „kurze“, Rhombendodekaeder des Phosphors ebenfalls oft abscheiden, so ist doch die normale krystallinische Ausbildung des Phosphors die eines Skelettes, aus langen isotropen Nadeln bestehend, die sich oft rechtwinklig kreuzen und so ein Netzwerk bilden, das bisweilen auch körnig (wie aus lauter kleinen Eiern bestehend) aussieht, immer jedoch zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleibt.

Als Lösungsmittel wurden von mir benutzt: Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol, Alkohol, Äther, Petroleum, Jodmethylen (giebt sehr schöne Phosphorkrystalle). In sehr flüchtigen Flüssigkeiten, die den Phosphor nur schlecht lösen, wie z. B. Alkohol, Äther und Benzol, gelang die Krystallisation des Phosphors nicht gut. Petroleum gab nur kleine Dodekaeder. Ausgezeichnete Krystalle bekommt man aus Schwefelkohlenstoff und aus Jodmethylen. Recht gut krystallisiert der Phosphor, wie schon MITSCHERLICH nachwies, aus flüssigem Schwefelphosphor. Auch dies läßt sich ganz leicht unter dem Mikroskop, wie folgt, beobachten: Ein Körnchen Phosphor wird mit ein wenig Schwefelblumen bestreut und unter dem Deckglase schwach erwärmt. Beide Elemente verbinden sich äusserst leicht zu einer gelben Flüssigkeit, welche die Eigenschaft hat, sowohl Schwefel als Phosphor reichlich zu lösen und beim Abkühlen auskrystallisieren zu lassen. Bei Überschuss von Schwefel krystallisieren die spitzen, rhombischen, blafsgelben, polarisierenden Schwefelpyramiden aus, bei Überschuss von Phosphor die farblosen, isotropen, langen Phosphor-rhombendodekaeder.¹

regulärer Krystalle scheint, obwohl selten, doch häufiger vorzukommen, als man denkt. Das längst bekannte beste Beispiel dafür ist das als dünne Haare entwickelte, reguläre Kupferoxydul (Kupferblüte, Chalkotrichit).

¹ Es sei mir noch gestattet, darauf hinzuweisen, wie man alle diese Krystallisationen des Phosphors ganz ruhig ohne jede Gefahr unter dem Mikroskop beobachten kann, wie man denn überhaupt manche als gefährlich verschrte Substanz mikroskopisch beobachten kann. Die vollkommene Abwesenheit von Gefahr beruht hier eben auf den winzigen Quantitäten, die man anwendet, so dass sogar in den schlimmsten Fällen, wenn Entzündung oder sogar Explosion (welche bei den grossen Quantitäten, womit man gewöhnlich im Laboratorium arbeitet, die schwersten Folgen haben können) stattfindet, diese ohne Schaden verläuft. — Gewöhnlich meint man jedoch das Gegenteil und will ein feines Instrument, wie das Mikroskop, nicht mit gefährlichen chemischen Produkten in Berührung bringen. Diese Angst ist vollkommen unbegründet. Ja, ich glaube, dass man im Gegenteil eben die gefährlichsten Experimente, die man sonst nur, mit Maske und Brille geschützt, vorzunehmen wagt, ganz ruhig mit winzigen Quantitäten zwischen Objekt- und Deckglas anstellen kann und hierdurch leicht zahlreiche

Obwohl das Dodekaeder die beliebteste Form des Phosphors ist, ist dennoch auch manchmal das Oktaeder angegeben. In allen Lehrbüchern ist die alte PELLETIERSche Angabe verbreitet, daß Phosphor aus ätherischen Ölen als Oktaeder krystallisiert. Weil diese sehr alte Beobachtung,¹ soviel mir bekannt, niemals verifiziert worden ist, habe ich sie zu wiederholen versucht. Ich bediente mich hierfür der folgenden vier flüchtigen Öle: Terpentinöl, Anisöl, Zitronenöl und Bittermandelöl. Die Löslichkeit des Phosphors in allen diesen ist jedoch eine sehr geringe, so daß man um den Rand der abgekühlten Phosphorschicht, die in dem Öl zwischen Deck- und Objektglas liegt, erst nach längerer Zeit klare Phosphor-krystalle bekommt. (Terpentinöl und Zitronenöl geben gute, Anisöl und Bittermandelöl keine, oder undeutliche Phosphorkrystalle.) Diese sind jedoch immer Rhombendodekaeder, oder dessen Kombination mit dem Würfel. Oft traten die bekannten langgezogenen Dodekaeder auf. Oktaeder bekam ich jedoch niemals. Vorläufig kann ich also die PELLETIERSche Beobachtung nicht bestätigen und glaube kaum, daß Phosphor überhaupt in selbständigen Oktaeder auftreten kann. Vielleicht beruhen die PELLETIERSchen Phosphor-„Oktaeder“ auf einer ähnlichen ungenauen Beobachtung wie die Salmiak-„Oktaeder“ (s. ABZRUNI 319). Vielleicht hat man die vierflächige Dodekaeder-endung für ein Oktaeder angesehen, ebenso wie man beim Salmiak den vierflächigen Trapezoederkopf für ein Oktaeder gehalten hat.

Ich will noch einmal aufmerksam machen auf das vorhin beschriebene krystallinische Aggregat (ein Filz von Dodekaedernadeln), welches der aus warmen Lösungen durch Abkühlung entstandene Phosphor zeigt. Dieses bildet, wie es bei einem derartigen Aggregat natürlich ist, für das unbewaffnete Auge eine weißse trübe Masse. Vielleicht, daß hierauf auch die bisweilen beobachtete Erstarrung des Phosphors als ein „Aggregat faseriger Bündel“ zurückzuführen sei, wie dies z. B. von H. ROSE² beobachtet worden ist. Ich habe den Versuch dieses Forschers wiederholt, konnte aber den faserigen Phosphor nicht erhalten, wie denn auch ROSE selbst angiebt, daß der Versuch (Schütteln des durch Kochen in Kalilauge gereinigten und lange Zeit flüssig bleibenden Phosphors) mehrmals mißlang.

wertvolle neue Beobachtungen (z. B. auch für die Technik wichtige Darstellungsweisen) machen kann.

¹ Ich habe diese ursprüngliche Angabe PELLETIERS trotz längeren Suchens nicht finden können, weiß also nicht, welche ätherische Öle er gebraucht hat.

² *Pogg. Ann.* 32, 469.

Obwohl ich ihn also auf diese Weise vergeblich zu erhalten versuchte, bekam ich den milchweißen, trüben Phosphor zufälligerweise ganz gut bei der Erstarrung des Phosphors aus Benzol. Schmilzt man ein Phosphorkörnchen mit etwas Benzol zwischen Deck- und Objektglas ein, so löst sich der Phosphor kaum merkbar hierin, erstarrt aber ausnahmslos milchweiß und trübe (bei durchfallendem Licht rauchbraun). Betrachtet man diesen unter dem Mikroskop, so sieht man deutlich, daß man es hier mit einem strahligen Aggregat der säulenförmigen Dodekaeder zu thun hat. Zwischen gekreuzten Nicols sind sie vollständig isotrop. Schmilzt man einen Teil des erstarrten Phosphors, so daß noch ein Rest der trüben Masse übrig bleibt, so kann man sehr schön die Krystallisation unter dem Mikroskop verfolgen: wie ein Hauch oder Schatten breitet sich die Trübung aus. Demnach ist es wohl sicher, daß es zweierlei „Erstarrungsformen“ für den farblosen regulären Phosphor giebt: die gewöhnliche wasserklare, meistens ohne jede Andeutung von krystallinischem Umrisse oder von Struktur, und ein milchweißes Aggregat von regulären Krystallen. — Zwei verschiedene Modifikationen hier anzunehmen, ist jedoch nach meiner Ansicht vollkommen unnötig.

Obwohl die geschmolzene Phosphorschicht ganz amorph aussieht, indem die Konturen vollständig gerundet sind ohne eine Spur von polygonaler Absonderung, und sie zwischen gekreuzten Nicols vollständig dunkel ist,¹ so muß dennoch der Phosphor ein Aggregat regulärer Krystalle bilden, denn aus einem einzigen Krystall kann die dünne Schicht nicht bestehen. Nach längerem Beobachten zeigten sich jedoch wirkliche Andeutungen eines solchen Aggregates, indem auf einzelnen Stellen honigwabähnliche, aus polygonalen

¹ Obwohl theoretisch die Möglichkeit besteht, daß von dem farblosen Phosphor eine amorphe und eine reguläre Modifikation existiert, so ist dennoch hierfür kein triftiger Grund vorhanden. Ich habe geschmolzenen Phosphor sehr rasch abgekühlt, indem ich ihn in schmelzendes Eis fallen liefs. Ich konnte hierbei jedoch nichts anderes bekommen, als bei der gewöhnlichen langsamen Erstarrung. Wenn überhaupt ein „amorpher Phosphor“ existierte, so würde er nur bei dieser raschen Abkühlung, die bekannte Darstellung aller amorphen Modifikationen, entstehen. Daß sie so nicht entsteht, war für mich Andeutung, daß Phosphor überhaupt nicht amorph sein konnte. Der Versuch der raschen Abkühlung wurde auch von mir unternommen, um die alte, fast unglaublich klingende Behauptung THÉNARDS, daß auf diese Weise der farblose Phosphor schwarz werde, zu kontrollieren. Ebenso wie andere Forscher konnte ich dies nicht bestätigen: der Phosphor blieb farblos.

Individuen bestehende, mosaikartige Gefüge sichtbar wurden. Die Grenzen dieser Individuen wurden angedeutet durch feine Kontraktionsrisse (meistens aus Schnüren kleiner hohler Bläschen bestehend).¹ Diese Stellen sind jedoch nur Ausnahmen: die Hauptmasse des erstarrten Phosphors sieht aus wie ein vollkommen amorpher Körper. Obwohl ich, wie gesagt, vollkommen überzeugt bin, daß alles regulärer Phosphor ist,² sieht man dennoch hier deutlich, wie schwer bei isotropen Körpern oft die Unterscheidung von amorph und regulär ist.

Ehe ich zu der Beschreibung der Umwandlungserscheinungen, welche die Wärme in Phosphor hervorruft, übergehe, möchte ich noch auf einige Dinge hinweisen, denen man bei dem geschmolzenen und erstarrten farblosen Phosphor oft begegnet.

Runde Dampfblasen und die eigentümlichen Kontraktions-schläuche von bizarrer Form werden wohl niemand irreführen, ebensowenig die schon vorhin erwähnten, in langen Schnüren auftretenden, oft äußerst winzigen Bläschen. Eine sehr eigentümliche Erscheinung bei dem gelben Phosphor ist das Auftreten einer Art

¹ Ich wenigstens halte vorläufig diese polygonalen Individuen für selbstständige Krystalle, obwohl ich längere Zeit im Zweifel war, ob das ganze Mosaik vielleicht auch ein rein mechanisches Kontraktionsphänomen sei (z. B. ähnlich dem Eintrocknen eines Lehmbodens), und also keine Krystallisationserscheinung. (Der Phosphor zieht sich nach den Untersuchungen Korps bekanntlich beim Erstarren sehr stark zusammen). Wie gesagt, halte ich jedoch die Erklärung des Krystallisierens für wahrscheinlicher. — Überhaupt sei noch hingewiesen auf die höchst interessante Erscheinung des Erstarrens regulärer Körper aus dem Schmelzfluß im allgemeinen. Es ist noch sehr die Frage, ob sie überhaupt, wie bei anderen Krystallsystemen, wo Nadeln, Blättchen etc. vorkommen, immer einen trüben Filz bilden können. Geschmolzenes NaCl bildet z. B. aus dem Schmelzfluß eine klare, in Würfeln spaltbare Masse und kein unregelmäßiges Aggregat von Würfeln. Ich hoffe, bald über diesen für die Krystallgenese wichtigen Gegenstand einiges mitteilen zu können, was auch für die schädliche Verwechselung von amorph und regulär, was besonders beim Phosphor eine so wichtige Sache ist, von Bedeutung sein kann.

² Recht überzeugend läßt sich dies auf folgende Weise beweisen: Zwischen Deck- und Objektglas, wo sich der Phosphor befindet, bringt man eine äußerst geringe Menge Schwefelkohlenstoff unter schwacher Erwärmung. Diese ruft bald an dem Rande der Phosphorschicht eine Krystallisation hervor. Man sieht jetzt deutlich, wie die großen Phosphorkrystalle (die langen Rhombendodekaeder) übergehen in das polygonale Mosaik und dieses wiederum in den strukturlosen centralen Teil, so daß letzterer sicher krystallinisch ist und wahrscheinlich ebenfalls ein Mosaik bildet, dessen Individuen durch keine Zwischenräume (Kontraktionsrisse) getrennt und also nicht sichtbar sind.

und weshalb seine Vorschläge für den dritten unbrauchbar sind, mutet Herr RÜDORFF mir zu, letztere noch durch Versuche zu prüfen!

Wie wenig lohnend es ist, Herrn RÜDORFF zu widerlegen, mögen folgende Beispiele zeigen. Herr RÜDORFF erklärt in No. 23 (1892) der *Zeitschr. angew. Chem.*, daß die von mir herrührende Methode der Kupferbestimmung unbrauchbar sei, weil die Fällung mehr als 14 Stunden (die von Herrn R. bevorzugte Zeit) beanspruche. und das Kupfer dunkelbraun und fleckig sich ausscheide. Dies veranlaßte mich, Praktikanten, welche noch nie elektrolytisch gearbeitet hatten, die Methode als erste Übungsaufgabe ausführen zu lassen, welche, wie ich bereits mitteilte, die Bestimmung in 90 Minuten zuwege brachten und dichtes, glänzendes Kupfer erhielten. Anstatt nun die Versuche zu wiederholen, wie dies von anderer Seite geschah,¹ und sich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, bezw. die frühere Behauptung zurückzunehmen, kann Herr RÜDORFF plötzlich Kupferbestimmungen (selbstverständlich nach einem von ihm herrührenden, nicht kontrollierbaren Verfahren, wiederum mit einer anderen, besonders geformten Platinschale) innerhalb 60 Minuten ausführen und zwar mit der schwachen Meidingerschen Batterie!

Herr RÜDORFF bezeichnet die rasche Ausführbarkeit einer Methode als „Kunststückchen“ (welche indes für die technischen Chemiker, welche Zeit gewinnen müssen, geschätzte Kunststückchen sind) und stellt dabei eine neue unzutreffende Behauptung auf, daß eine derartig rasche Abscheidung nur beim Kupfer möglich sei!

In seiner letzten Mitteilung² führte Herr RÜDORFF folgendes aus:

„Bei meinen Versuchen habe ich mich als Stromquelle der Meidingerschen Elemente bedient, Herr CLASSEN hält die Anwendung dieser Elemente für einen großen Rückschritt.³ Aber derselbe Herr CLASSEN empfiehlt diese Elemente in der dritten Auflage seines im Herbst 1892 erschienenen Lehrbuches an verschiedenen

¹ Herr Dr. LÖFFLER in Charlottenburg fällte beispielsweise ca. 0.25 g Kupfer nach meiner Methode, mit Hilfe von Accumulatoren, innerhalb 60 Minuten und erhielt vorzüglich stimmende Resultate. H. FREUDENBERG bezeichnet meine Methode in seiner wichtigen Abhandlung über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, 1893, Juliheft „ohne Frage am geeignetesten.“

² *Zeitschr. angew. Chem.* 1893, 450.

³ Die inzwischen auch von anderer Seite gegen die Meidingerschen Elemente gemachten Einwürfe übergeht Herr RÜDORFF mit Stillschweigen, dergleichen die demselben weiter nachgewiesenen großen Rückschritte, (vollständiges Ignorieren der Stromdichte etc.) welche den Kernpunkt meiner Einwendungen bilden.

scheidung über das Krystallssystem derselben unmöglich ist, so ist doch wegen der fast absoluten Wirkungslosigkeit auf polarisiertes Licht das reguläre System sehr wahrscheinlich.

Bei stärkerer Erhitzung des Phosphors, z. B. bei längerem Halten in der Flamme, wurden die gelbbraun gekörnten Flecke, bei denen man zwischen den trüben Stellen jedoch noch immer die braune klare Substanz erblicken konnte, allmählich vollkommen trübe, bei auffallendem Lichte steinrot und fast vollkommen undurchsichtig. Dies ist offenbar nichts anderes als ein Fortgang desselben Prozesses: das Körnigwerden des vorher durchscheinenden Phosphors.

Bei dieser ganzen Umwandlung haben wir also noch nichts gesehen, was auf einen neuen amorphen Zustand deuten konnte.

Ehe ich weiter gehe, will ich hier noch auf die Änderung des Phosphors durch das Licht hinweisen.

In allen Lehrbüchern steht zu lesen, daß diese Änderung identisch ist mit der durch Wärme verursachten, also daß der gelbe (oder richtiger farblose) Phosphor übergeht in die rote Modifikation.

Dies ist jedoch nicht ganz richtig.

Bringt man eine zwischen Objekt- und Deckglas geschmolzene und vollkommen farblose Schicht Phosphor ins Sonnenlicht, so sieht man, wie sie bald schwefelgelb und darauf gelbbraun bis rotbraun wird. Betrachtet man das Präparat in allen diesen Stadien unter dem Mikroskop, so sieht man, daß der Phosphor ungeachtet der sehr intensiven Farbenänderung vollkommen durchsichtig und isotrop geblieben ist. Das bei der Wärme immer auftretende Körnigwerden kommt hierbei nicht vor. Ich habe das Phosphorpräparat während zweier Wochen (im Hochsommer, Mitte Juli) hintereinander jeden Tag dem grellsten Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach dem ersten oder höchstens zweiten Tage hatte es das Maximum der Farbenintensität, die tief mahagonibraune Farbe, erreicht. Die weitere Beleuchtung brachte keine weitere Änderung hervor: es blieb ein braunes klares Produkt. Die Bildung der steinroten, schwer durchsichtigen, mikro-krystallinen Modifikation trat also nicht auf.¹

In den chemischen Lehrbüchern wird die Änderung des gelben Phosphors durch das Licht nicht gut beschrieben. Überall liest man, daß der Phosphor durch das Licht oberflächlich eine rote körnige Kruste bekommt, inwendig aber farblos bleibt. Dies ist nicht richtig.

¹ Siehe den Nachtrag auf Seite 231 Anm. 3.

Schon aus der oben beschriebenen Änderung einer dünnen Schicht Phosphors ist die vollkommene Braunfärbung derselben ersichtlich. Jedoch auch auf folgende Weise kann man sich davon überzeugen: Bringt man eine erbsengroße Kugel vollkommen farblosen Phosphors (wie er durch Kochen mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und H_2SO_4 zu erhalten ist) unter Wasser ins Sonnenlicht, so wird er bald tiefgelb. Schneidet man die Kugel durch, so sieht man, daß der Phosphor auch inwendig vollkommen bernsteingelb ist. Die Einwirkung des Lichtes ist also nicht bloß oberflächlich. Läßt man die Kugel jedoch längere Zeit im Wasser liegen, so bildet sich an deren Oberfläche die bekannte milchweiße körnige Kruste, die bis jetzt noch allgemein als ein Hydrat des Phosphors betrachtet wird. Weil diese undurchsichtig ist, so schließt sie das Licht von dem Innern der Kugel ab, und die weitere Einwirkung des Lichtes findet nur statt auf die weiße Kruste, die bekanntlich auch bald rotbraun wird. Dies ist also ein komplizierter Prozeß, der durchaus nicht identisch ist mit der einfachen Wirkung des Lichtes auf trockenen Phosphor.

Eben diese Wirkung des Lichts auf trockenen Phosphor ist deshalb so lehrreich, weil sie uns deutlich zeigt, wie die zwei Stadien der Umwandlung durch Wärme, also

- a) das Gelb- bis Braunwerden mit Beibehaltung der Durchsichtigkeit,
- b) die Trübung (Entglasung, Körnigwerden)

zwei vollkommen unabhängige Prozesse sind und nicht das erste der „Anfang“ des zweiten ist.

Während wir den zweiten Prozeß als etwas ganz Gewöhnliches betrachten können, als eine Art Entglasung, oder wenn man lieber will, als einen Umsatz in eine stabilere krystallinische Modifikation, wie z. B. klarer monokliner Schwefel trübe und in ein Aggregat rhombischer Theilchen verwandelt wird, ist das Gelb- bis Braunwerden des Phosphors mit vollkommener Beibehaltung der Durchsichtigkeit etwas sehr Auffallendes. Es ist schon von mehreren Forschern beobachtet worden. BERZELIUS¹ spricht in seinem Lehrbuche von dem blaßgelben durchscheinenden Phosphor, MASKELYNE² beobachtete ebenfalls gelb gewordene Phosphorkrystalle, NAPOLI³ will sogar diesen gelben, (halb-) durchscheinenden Phosphor als eine besondere Modifikation betrachten, welche sowohl vom farblosen als vom roten Phosphor verschieden ist.

¹ *Lehrbuch* [1844] 1, 190. — ² *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1873], 1461.

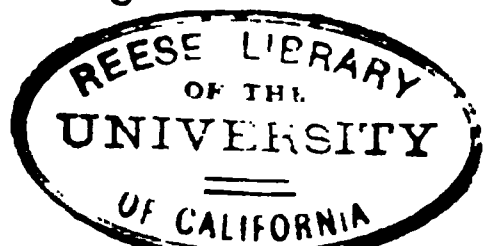
³ *Compt. rend.* [1847] 25, 369.

Besonders gegen letztere Auffassung muß ich bestimmt Widerspruch erheben. Die Farbenänderung, obwohl sie sehr intensiv sein kann, giebt keine Veranlassung zur Aufstellung einer neuen Modifikation des Phosphors. Eine solche kann niemals kontinuierlich in eine vorige Modifikation übergehen, sondern muß schroffen Übergang zeigen. Erst in der trüben körnigen Substanz haben wir eine neue Modifikation.

Beiläufig will ich an dieser Stelle den sogenannten weissen undurchsichtigen Phosphor erwähnen, weil auch dieser von einigen Forschern als besondere Modifikation aufgefaßt wird. Es ist die schon vorhin erwähnte milchweisse körnige Kruste, die der gelbe Phosphor im Wasser erhält. Dieser wird bald für eine besondere Modifikation, bald für eine Verbindung von Phosphor mit Wasser gehalten. Auch die Analysenresultate sind sehr abweichend. Der eine findet 12% H_2O , der andere nur 0.4% darin. Fast jeder Forscher hat eine eigene Erklärung dieser merkwürdigen Substanz (siehe hierüber GMELIN-KRAUT [1872] 1, 102). — Die mikroskopische Beobachtung derselben ergab mir leider nicht viel Aufschluß. Die von einer Phosphorstange abgeschabte weisse Kruste wurde zur Erhöhung der Durchsichtigkeit in geschmolzenen Phosphor gelegt, zwischen Objekt- und Deckglas.¹ Sie wurde jedoch kaum an den Rändern durchsichtig und auch konnte ich keine deutliche Wirkung auf polarisirtes Licht beobachten.

Ich halte vorläufig die Deutung der weissen Kruste als Hydrat für wahrscheinlicher als die als besondere Modifikation, wie z. B. ROSE sie auffaßt, welcher Forscher ihre Bildung mit dem „Absterben“ des amorphen Zuckers oder mit der Entglasung der arsenigen Säure vergleicht. Wäre der farblose Phosphor amorph und zugleich der weisse Phosphor eine auch sonst (also ohne Gegenwart von Wasser) immer auftretende Substanz, so wäre dies möglich. Jetzt, wo die Bildung des weissen Phosphors ausschliesslich an die Anwesenheit

¹ Der farblose Phosphor mit seinem hohen Brechungsexponent ($n = 2.14$ für die Natriumlinie) ist nämlich ein ausgezeichnetes Mittel, um wegen seines starken Lichtbrechungsvermögens schlecht durchsichtige, feinkörnige Substanzen aufzuhellen. Er übertrifft in dieser Hinsicht noch das sonst so brauchbare Jodmethylen ($n = 1.75$), und ist deshalb auch in der Petrographie und Mineralogie für stark lichtbrechende Mineralpulver sehr zu empfehlen, wie ich dies vor kurzem gezeigt habe (*Neues Jahrbuch Min. Geol.* [1893] 2, 130) Zufügung von etwas Schwefelkohlenstoff ist zur Erhöhung der Durchsichtigkeit sehr rathsam.



von Wasser gebunden ist und er niemals aus trockenem Phosphor entsteht, kommt mir seine Auffassung als Hydrat wahrscheinlicher vor.

Erhitzung des Phosphors in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Die Erhitzung des Phosphors zwischen zwei Objektgläsern, obgleich sie sehr brauchbar ist, um die ersten Umwandlungerscheinungen genau zu untersuchen, kann jedoch wegen des Siedepunktes des Phosphors (ca. 250° C.) nicht hoch genug gesteigert werden, um die Umwandlung bis in den undurchsichtigen, chokoladenfarbigen Phosphor (das Endstadium) zu beobachten, weil dieselbe erst oberhalb jener Temperatur anfängt. Man ist also gezwungen, die Erhitzung in einer zugeschmolzenen Glasröhre vorzunehmen. Um jedoch auch hierbei im stande zu sein, die allmählichen Änderungen gut zu beobachten, habe ich die Erhitzung statt in einem metallenen Öl- oder Luftbade in einem durchsichtigen Glasgefäße vorgenommen. Mit Absicht wählte ich möglichst kleine Dimensionen, weil dies bequemer ist und auch die später erfolgende mikroskopische Beobachtung erleichtert. Ein 1 mm kleines Stückchen trockenen Phosphors ward in ein enges dickwandiges Röhrchen eingeschmolzen, jenes in ein horizontales Reagenzrohr gelegt und letzteres mit der freien Flamme erhitzt.

Der Phosphor schmilzt, wird tiefgelb bis braun, fängt an zu destillieren und bekommt bald trübe, steinrote Stellen. Unterbricht man jetzt die Erhitzung und betrachtet man das Röhrchen nach Abkühlung unter dem Mikroskop, so sieht man, daß diese trüben Stellen aus körnigen, fast absolut undurchsichtigen Flocken bestehen, also vollkommen mit der schon vorher beschriebenen, körnigen, steinroten Substanz identisch sind. Obgleich auch jetzt, wie früher, keine Einwirkung auf polarisiertes Licht zu beobachten ist, so ist Amorphie hier sicher ausgeschlossen.

Bringt man jetzt das Röhrchen wiederum in die Hitze der Flamme und steigert man diese allmählich, so wird das Ganze bald in die steinrote, trübe Masse umgewandelt, und diese geht nachher in den schwarzbraunen, fast vollkommen undurchsichtigen Phosphor über.

Wir haben also bei der Umwandlung des Phosphors durch die Hitze vom ersten Anfang bis zum letzten Stadium drei deutlich zu unterscheidende Vorgänge:

1. Der farblose Phosphor wird gelb bis braun, bleibt aber durchsichtig und regulär;

2. es tritt eine körnige, sicher krystallinische Absonderung ein (Bildung des steinroten undurchsichtigen Phosphors);
 3. es bildet sich der graphitähnliche, chokoladenfarbige Phosphor.
-

§ 2. Die langdauernde Erhitzung des Phosphors bei hoher Temperatur.

Dieser Versuch wurde besonders gemacht, um das glasige, hellrote Produkt zu bekommen.

TROOST und HAUTEFEUILLE erhitzten den Phosphor 650 Stunden lang bei 265° C. und außerdem noch bei höherer Temperatur.

Weil sowohl die Dauer der Erhitzung, als die Steigerung der Temperatur nur die Menge des graphitähnlichen Produktes erhöhen und es hier besonders um die hellrote Substanz zu thun war, kam mir die lange Ausdehnung des Versuches unnötig vor, und habe ich, wie Herr MUTHMANN, die Erhitzung bei ca. 240° C. nur 24 Stunden dauern lassen. Ich bekam ebenso wie Herr MUTHMANN, besonders schön in dem oberen Teile der Röhre, das prachtvoll hellscharlach- bis zinnoberrote Produkt.

Nach Beendigung des Versuches schnitt ich diesen oberen Teil der Röhre ab, laugte ihn in heißem Schwefelkohlenstoff aus und betrachtete die Scherben der nachher zertrümmerten Röhre, mit Jodmethylen benetzt, im polarisierten Lichte und konnte vollkommen den einfach brechenden Charakter desselben bestätigen.

Dennoch machte diese Substanz, obwohl sie isotrop ist, auf mich nicht den Eindruck eines amorphen Körpers. Man braucht hierzu nur die dünnsten Stellen dieses feurig roten Sublimats (wo es sozusagen „ausstirbt“) zu beobachten. Diese besitzen eine so ausgesprochene körnige Struktur, wie sie eine echt amorphe Substanz wohl niemals zeigen wird. Die rote Schicht löst sich auf in lauter kleine isolierte Pünktchen, die wegen ihrer Kleinheit schlecht durchsichtig sind, aber an der Farbe sofort als identisch mit dem scharlachroten Phosphor erkannt werden: sie machen den Eindruck winziger, isolierter Krystallkörner. Weil ich auch hierbei keine Einwirkung auf das polarisierte Licht spüren konnte, so halte ich sie für eine besondere reguläre rote Modifikation und in keinem Falle für amorphen Phosphor. Ich habe den Versuch mehrere Male wiederholt und immer denselben Eindruck bekommen.

Dafs der scharlachrote, einfach brechende Phosphor in dickeren Schichten einen muscheligen Bruch zeigt, sagt nichts für Amorphie.

Ich halte dieses einfach für ein zusammengesintertes, reguläres Aggregat. Es ist dies allerdings einer der schwierigen Fälle, wo die Unterscheidung zwischen regulär und amorph sehr schwer ist. Ich brauche jedoch nur an den in dieser Beziehung so lehrreichen farblosen Phosphor zu erinnern, der vollständig einem amorphen Körper ähnlich sieht und dennoch sicher ein Aggregat regulärer Individuen ist, um die Möglichkeit solcher Verwechselungen deutlich ins Licht zu stellen. Auch dieser farblose, strukturlose Phosphor ist, wie erwähnt, früher mehrmals für amorph gehalten worden, ist es aber ebensowenig wie der scharlachrote Phosphor.

Nach meiner Ansicht sind wir also gezwungen, zwischen dem farblosen regulären Phosphor und dem eisenschwarzen bis chokoladefarbigem, schlecht durchsichtigen Phosphor, welcher höchstens an den dünnen Stellen dunkelkarmoisinrot durchscheinend und doppelbrechend ist und welchen ich also vorläufig als identisch mit dem HITTORFFSchen metallischen hexagonalen Phosphor betrachte, noch eine dritte krystallinische, hellscharlachrote, reguläre Modifikation anzunehmen.¹

Diese Annahme zweier regulärer Modifikationen hat ohnehin nach meiner Ansicht bei einem Elemente nichts Befremdendes.

Wenn Elemente, wie jetzt wohl genügend feststeht,² vorzugsweise in den einfachsten Systemen, dem regulären oder hexagonalen, auftreten, so ist dies deutlich ein Beweis dafür, daß die „chemische Einfachheit“ sich hier in der „krystallographischen Einfachheit“ offenbart, und daß der sonst auf die Krystallform stark influenzierende Faktor, der Grad der Polymerisation, hier keinen spürbaren Einfluß hat.

Die verschiedenen Modifikationen eines Elementes haben sozusagen nur Wahl zwischen regulär und hexagonal. Sind mehr als zwei Modifikationen vorhanden, so muß natürlich mehrmals das reguläre oder hexagonale System auftreten. Haben zwei reguläre Modifikationen dieselbe Farbe, oder sind sie beide farblos, so ist es recht schwierig, sie zu unterscheiden, wenn sie nicht im spezifischen Gewicht,

¹ Dieselbe ist jedoch ein verhältnismäßig seltenes Produkt, das absichtlich dargestellt werden muß. Wie ich schon vorhin bemerkte, ist es also nicht, wie der gelbe und der chokoladenfarbige Phosphor, eine jedem Chemiker bekannte Substanz. Obwohl die Farbe prachtvoll hellrot ist, ist sie nicht das, was man im Laboratorium „roten Phosphor“ nennt.

² Siehe die von mir gegebene Zusammenstellung in meinem vorigen Aufsatz (*Diese Zeitschr.* [1893] 4, 412), wo auch die neuesten Bestimmungen auf diesem Gebiete (Ti, Cr, Ge etc.) aufgenommen sind.

oder in anderen physikalischen Eigenschaften sehr deutlich von einander abweichen. Man ist leicht geneigt, sie für identisch zu erklären. In unserem Falle bei dem Phosphor, wo man eine reguläre farblose und eine reguläre rote Modifikation hat, sind sie jedoch auf den ersten Blick deutlich zu unterscheiden.

Diese Argumentation paßt selbstverständlich nur auf Elemente (oder höchstens auf chemisch äußerst einfache Verbindungen, wo die Zahl der Atome z. B. auf 2, 3 bis 4 beschränkt ist). Sobald ein Körper chemisch komplizierter ist, treten auch die komplizierteren Krystallsysteme auf und zugleich die Erscheinung, daß Änderung der Polymerisation sofort Änderung des Krystallsystems hervorruft.

Jedoch abgesehen von dieser Behauptung, daß das Auftreten einer zweiten regulären Modifikation bei einem Elemente nichts Befremdendes haben würde, sprechen außerdem gerade beim Phosphor alle physikalischen Eigenschaften und Erscheinungen bei der Umwandlung des gelben in den roten gegen die Existenz einer amorphen roten Modifikation.

Geht man nämlich den Fällen nach, in denen bei einer chemischen Substanz neben einigen krystallinen Modifikationen noch eine echt amorphe auftritt, so wird man ausnahmslos finden, daß in der letzten die physikalischen Eigenschaften weniger intensiv auftreten, als in den krystallinen. Nimmt man z. B. Körper, wie Schwefel, arsenige Säure, Glas etc., so wird die amorphe Modifikation stets spezifisch leichter, weniger lichtbrechend, die Elektrizität schlechter leitend, leichter flüchtig und löslich sein. Es ist also immer der amorphe Zustand weniger stark „kondensiert“ als die krystallinen Ausbildungsweisen. Dies ist auch vollständig in Übereinstimmung mit der Auffassung des amorphen Zustandes als einer Art überschmolzener Körper oder übersättigter Lösung, also als ein labiler Zustand. Sobald Krystallisation in dem amorphen Körper auftritt, findet auch ausnahmslos „Verdichtung“ statt: die Substanz wird stabiler.

Stellt man also alle Modifikationen eines Körpers nach den allmählich stärker werdenden physikalischen Eigenschaften hintereinander auf, so wird immer die amorphe Modifikation an der Spitze zu stehen kommen. Niemals wird man eine amorphe Modifikation zwischen zwei krystallinen antreffen.

Von dieser für das Studium der festen Körper überhaupt so wichtigen Regel macht nur der sogenannte „amorphe rote

und $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kaliumhydroxyd liefert nur $\text{KOH} + 1, 2$ und $4\text{H}_2\text{O}$, Lithiumhydroxyd allein $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Moraht.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumammonium und Kaliumammonium, von A. JOANNIS. (*Compt. rend.* 116, 1518—1521.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* 5, 97.) erhält Verfasser durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine Lösung von Kaliumammonium in flüssigem Ammoniak die Verbindung $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_2$, die im Gegensatz zu früheren Angaben eine hellrosa Farbe hat, welche bei längerem Stehen etwas dunkler wird. Der Körper ist außerordentlich explosiv und zersetzt sich schon bei Berührung mit Luft oder Wasser; doch kann ohne Explosion eine Lösung erhalten werden, wenn man ihn längere Zeit Wasserdämpfen aussetzt. Analog wurde die Verbindung $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2$ erhalten. Dieser Körper hat eine helllilla Farbe und ist noch explosiver, als die Kaliverbindung. Die Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung $2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{OCO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + 3\text{C}$. Rosenheim.

Über Beryllium, von JOHN GIBSON. (*Journ. chem. soc.* 63, 909—922. Teil I. Über die Darstellung von Beryllerde aus Beryll.)

Zur Gewinnung der Beryllerde aus Beryll wird ein 10—12stündiges Erhitzen des grob gepulverten Minerals auf höchstens dunkle Rotglut mit 6 Teilen sauren Fluorammons empfohlen, wonach sich fast alle Beryllerde dem Rückstand durch Wasser entziehen läßt, während Fe und Al fast quantitativ zurückbleiben; auch wird das lästige Entfernen der SiO_2 vermieden. Über die Trennung der letzten Spuren von Fe und Al vom Be vergl. das Original. Moraht.

Die Konstitution des Chlorkalks, aufgeklärt durch die Dissoziation dieser Verbindung, von M. J. MIJERS. (*Rec. trav. chim.* 11, 76—83.)

Verfasser erklärt den Chlorkalk für verschieden von der bleichenden Substanz LUNGES, welche dieser durch Einwirkung von Cl_2O auf Chlorcalcium erhielt. Er erteilt dem Chlorkalk die Formel $\text{Cl}_2\text{Ca}(\text{OH})_2$, d. h. er faßt ihn als eine Verbindung von Chlor mit Ätzkalk auf. Schließlich erklärt er, daß die Darstellung von Chlorkalk, welcher keinen freien Kalk enthält, unmöglich ist, außer bei sehr niedrigen Temperaturen. Vergl. auch die im 2. und 3. Bande dieser Zeitschr erschienenen Abhandlungen von M. J. MIJERS und G. LUNGE. Hofmann.

Über die Verbindungen von Borbromid mit den Bromphosphorverbindungen, von TARBLE. (*Compt. rend.* 116, 1521—1524.)

Durch Einwirkung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff auf Phosphortribromid, bezw. Phosphorpentabromid wurden die gut krystallisierenden Verbindungen $\text{PBr}_3\text{BoBr}_3$, bezw. $\text{PBr}_5\text{BoBr}_3$ erhalten. Dieselben werden durch Wasser, Chlor oder Ammoniakgas schon in der Kälte leicht zersetzt. Rosenheim.

Über bromierte Boracite. Bromborate des Eisens und Zinks, von G. ROUSSEAU und H. ALLAIRE. (*Compt. rend.* 116, 1445—1446.)

In Fortsetzung ihrer Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 476) erhalten die Verfasser durch Überleiten von Bromdämpfen über Eisendraht und natürliches Calciumborat im Verbrennungsrohr Würfel und Tetraeder von $6\text{FeO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, FeBr_3 , durch Überleiten von Zinkbromiddämpfen über Calciumborat $6\text{ZnO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, ZnBr_2 . Beide Körper haben die Eigenschaften natürlicher Boracite. Rosenheim.

Über die elementare Natur des Samariums, von EUG. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* 117, 163—164.)

Bei Untersuchung von vier verschiedenen Anteilen der Fraktionierung des Samariums (Mitte und Schluß der Ammoniak-, Anfang und Schluß der

Oxalsäurebehandlung) fand Verfasser neben Spuren von Neodidym und Erbinerden keinen Unterschied im Spektrum. Erneute Untersuchung der früheren Produkte, in denen er und andere Forscher zwei verschiedene Elemente annehmen zu müssen glaubten, führten ebenfalls zu dem gegenteiligen Ergebnis.

Carl Friedheim.

Über die Extraktion von Zirkonium und Thorium, von L. TROOST. (*Compt. rend.* 116, 1428—1429.)

Im Anschluß an die früheren Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 474) giebt Verfasser ein Verfahren zur Gewinnung von Zirkon und Thorium aus Zirkon, bzw. Thorit und Orangit an. Wurden die fein gepulverten Mineralien, mit Kohle gemengt, in einer Kohlenkapelle unter Einleiten von Kohlensäure einem elektrischen Strome von 30—35 Ampères und 70 Volt ausgesetzt, so verflüchtigte sich der größte Teil der Kieselsäure, und das Material wurde so an Zirkon, bzw. Thorium angereichert.

Rosenheim.

Über die Verbindungen der Oxalsäure mit Titansäure und Zinnsäure, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 116, 1513—1516.)

Durch Absättigung einer Lösung von saurem Kaliumoxalat mit frisch gefällter Titansäure erhält Verf. die gut krystallisierende Verbindung: $2(\text{KHC}_2\text{O}_4)\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Umsetzung des Salzes mit Chlorbaryum wird ein krystallinischer Niederschlag $2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)\text{BaOTiO}_2$ dargestellt und daraus durch Schwefelsäure die in Nadeln aus sirupöser Lösung krystallisierende Säure $2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen. Durch Absättigung von saurem Kaliumoxalat mit Zinnsäure erhält Verfasser ferner die Verbindung $2(\text{KHC}_2\text{O}_4)\text{SnO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Rosenheim.

Einwirkung von Salzsäure auf Antimon und Wismut, von A. DITTE und R. METZNER. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29 [1893] 389—400.)

Der erste Teil ist ein Wiederabdruck der schon früher veröffentlichten Beobachtungen. (*Compt. rend.* 115, 936—939. *Diese Zeitschr.* 8, 386. Ref.) Im zweiten Teile zeigen die Verfasser, daß Wismut sich genau ebenso gegen Salzsäure verhält, wie Antimon. Beide Metalle werden bei Anschluß von Sauerstoff durch Salzsäure nicht angegriffen; bei Gegenwart von Sauerstoff werden sie gelöst, doch tritt dabei keine Wasserstoffentwicklung ein, da derselbe sofort zu Wasser oxydiert wird. Die Menge der in Lösung gehenden Metalle hängt lediglich von der Menge des anwesenden Sauerstoffes ab.

Rosenheim.

Untersuchung über die Chlorosulfüre des Arsens und Antimons, von L. OUVREARD. (*Compt. rend.* 116, 1516—1518.)

Durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Arsenchlorür wurde nach Entfernung des abgeschiedenen Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoff ein gelber krystallinischer Körper $\text{As}_2\text{S}_5\text{Cl} = \text{AsS}_3, \text{AsS}_2\text{Cl}$ erhalten. Die Verbindung wird durch kochendes Wasser zersetzt, schmilzt bei 120° und verflüchtigt sich bei ungefähr 300° . Durch Behandlung von 1 Teil Arsensulfür mit 10 Teilen Arsenchlorür im Einschlußrohr bei 150° wurde die Verbindung AsS_2Cl , durch Behandlung von 1 Teil Sulfür mit 5 Teilen Chlorür bei 180° wiederum $\text{As}_2\text{S}_5\text{Cl}$ erhalten. — Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Antimontrichlorid erhielt Verfasser ferner rotbraune Krystalle von SbS_2Cl und durch längere Einwirkung $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{Cl}$.

Rosenheim.

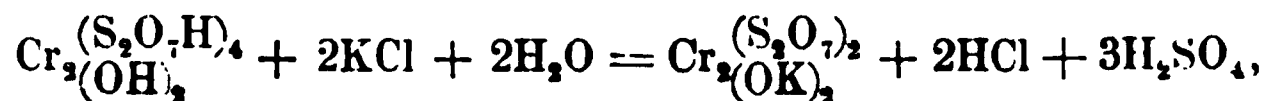
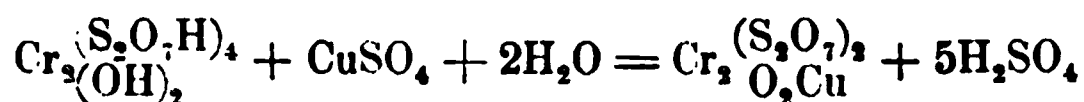
Über Chromsulfosäure, Chromdisulfosäure, Chromtrisulfosäure und metallische Chromsulfate, von M. A. RECOURA. (*Bull. soc. chim.* 8, IX, 586—592.) Vergl. *diese Zeitschr.* 5, 99.

Über die Chrompyroschwefelsäure und das Pyroschwefelsäurechromhydrat,
von A. RECOURA. (*Compt. rend.* 117, 37—40 und 101—103.)

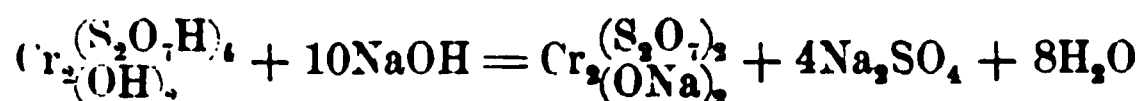
Erhitzt man die durch Verdampfen von 1 Mol. $\text{Cr}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$ mit 5 Mol. H_2SO_4 erhaltene, tief grüne, sirupöse Lösung ein bis zwei Tage auf $110-115^\circ$, so bilden sich viel heller (fläschengrün) gefärbte, durchscheinende Blättchen einer im Sinne der Gleichung $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{S}_2\text{O}_7\text{H})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ entstehenden

„Chrompyroschwefelsäure“, die, wie die früher (*diese Zeitschr.* 1, 387 und 5, 99) beschriebenen Chromschwefelsäuren, den Rest — SO_3H , den Pyroschwefelsäurerest an Chrom gebunden, außerdem aber zwei Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff, wie der des Hydrates $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, durch Metalle ersetzbar ist, enthält.

Die Chrompyroschwefelsäure giebt nämlich mit Wasser sehr leicht eine gelblich-grün opalisierende Lösung, welche durch diejenige sämtlicher Metallsalze, sogar der Alkalien und des Ammoniums, unter Bildung gänzlich unlöslicher, weißlich-grüner, flockiger Niederschläge, die auf 1 Mol. Cr_2O_3 nur 4 Mol. SO_3 enthalten, zersetzt wird. Die aus Kupfersulfat entstehende Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{CuO}$ kann nun nicht als das Kupfersalz $\text{Cr}_2(\text{3SO}_4)_2 \cdot \text{CuSO}_4$ der Chromschwefelsäure $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})_2$ betrachtet werden, da einerseits dieses in Wasser leicht löslich ist, andererseits der neue Körper beim Kochen mit 8 Mol. Natronhydrat neben 4 Mol. löslichen Natriumsulfats eine unlösliche, grün gefärbte, die Gesamtmenge des Chroms und Kupfers enthaltende Verbindung, ein Chromit des Kupfers, und nicht schwarzes Kupferoxyd giebt. Dies führt den Verfasser zu der Annahme, daß die genannte Umsetzung wie folgt verläuft:



daß also der Säure die oben erwähnte Konstitution zukommt. Hierfür soll auch die Bildung der vier Moleküle freier Schwefelsäure bei diesen und allen anderen Umsetzungen sprechen, z. B. bei der Einwirkung von Alkalien, welche, von Beginn des Zusatzes an, einen weißlich-grünen Niederschlag im Sinne der Gleichung



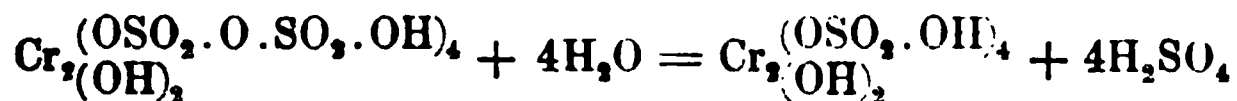
geben, wobei nach Zusatz von 10 Mol. Alkali neutrale Reaktion eintritt. Die dem Anscheine nach zehnbasische Chrompyroschwefelsäure verhält sich also bei diesen Reaktionen, bei denen die sog. „Pyrosulfochromite“ entstehen, zweibasisch.

Diese leiten sich von einer in der That isolierbaren zweibasischen Säure, dem „Pyrosulfochromhydrat“ (Hydrate pyrosulfochromique) ab, welches durch Versetzen der Lösung der Chrompyroschwefelsäure mit konzentrierter Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Schwefelsäure als gelatinöse, weißlich-grüne Masse, oder durch Erhitzen der festen Säuren auf $140-150^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz, wobei 4 Mol. H_2SO_4 entweichen, als schwach grün-graues Pulver, die beide mit Wasser gelb-grün opalisierende, Metallsalze fällende, Lösungen geben, erhalten wird.

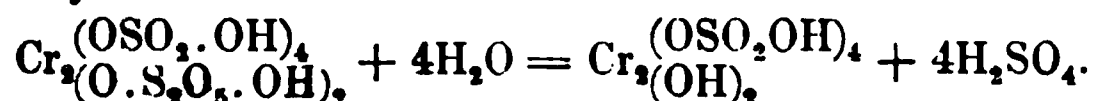
Während das Hydrat $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ eine schwache, nur mit Alkalien sehr unbeständige Verbindungen bildende Säure ist, steigert der Eintritt der S_2O_7 Gruppen die sauren Eigenschaften derart, daß das Pyrosulfochromhydrat selbst aus Sulfaten unter Bildung der beschriebenen „Pyrosulfochromite“ die Säure in Freiheit setzt. Diesen isomer, aber durch ihre Leichtlöslichkeit scharf unter-

schieden sind die sich von der Chromschwefelsäure $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ableitenden, früher (*diese Zeitschr.* 5, 99) beschriebenen Chromosulfate, welche auch aus jenen durch fortgesetztes Kochen mit Wasser und Eindampfen der so erhaltenen Lösung erhalten werden können.

(Die Richtigkeit der vom Verfasser über die Natur der von ihm dargestellten Verbindungen geäußerten Ansichten wird noch durch weitere experimentelle Belege zu stützen sein: Kommt seiner „Chrompyroschwefelsäure“ in der That die Konstitution $\text{Cr}_2(\text{OSO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH})_4$ zu, so wird sich dieselbe wahrscheinlich mit Wasser sofort nach der Gleichung



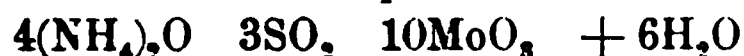
zersetzen, worauf beim Zusatz von Salzen einfacher Austausch des Wasserstoffes der Hydroxylgruppen gegen Metall erfolgt. Es bliebe also zu beweisen, daß die „Pyrosulfochromite“ keinen Wasserstoff, wie dies die vom Verfasser gegebene Formel verlangt, enthalten! Tritt aber diese Zersetzung der Chrompyroschwefelsäure mit Wasser ein, so sind sämtliche gezogenen Schlüsse, daß bereits in ihr an Cr gebundene OH-Gruppen vorhanden sind, hinfällig. Sie kann auch etwa die Konstitution $\text{Cr}_2(\text{OSO}_2\cdot\text{OH})_4$ besitzen, sich mit Wasser unter vollständiger Abspaltung des Pyroschwefelsäurerestes zersetzen:



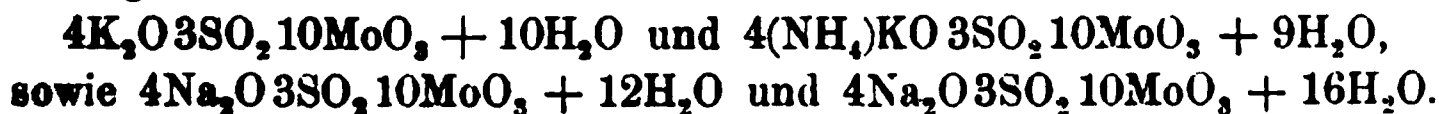
Beide Arten der Zersetzung treffen wieder aber nur dann zu, wenn die Existenz der an Cr gebundenen Hydroxylgruppen in den Pyrosulfochromiten ebenfalls exakter, als dies geschehen, bewiesen sein wird.) *(Carl Friedheim.)*

Über die Verbindungen der Molybdate mit schwefliger Säure, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 116, 1441—1444.)

Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Ammoniummolybdat wird das Gas reichlich absorbiert unter anfänglicher Gelbfärbung und späterer schwacher Blaufärbung der Lösung. Die mit der Säure gesättigte Lauge setzt kleine farblose Oktaeder eines komplexen Salzes von der Formel:



ab. Analog erhielt der Verfasser die wohlcharakterisierten Salze



Entsprechende, noch beständigere Salze giebt die selenige Säure, die in einer späteren Veröffentlichung beschrieben werden sollen. *Rosenheim.*

Über die Verbindungen der selenigen Säure mit Molybdaten und die molybdänselenige Säure, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 117, 104—106.)

Verfasser hat kürzlich (s. vorst. Ref.) Molybdänosulfite beschrieben: In Darstellung und Zusammensetzung von der allgemeinen Formel $4\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 + x\text{aq}$ entsprechen diesen vollständig die jetzt erhaltenen Selenverbindungen. Aus dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat und ein Viertel seines Gewichtes an seleniger Säure bildet sich die aus feinen zusammenhängenden Nadeln bestehende, in der Kälte ziemlich schwer lösliche, 4 Mol. Wasser enthaltende Ammonverbindung, aus der zur Bildung des gewöhnlichen (normalen? Ref.) Kaliummolybdates notwendigen Menge Kaliumkarbonat und Molybdänsäure

und einer passenden (?) Menge seleniger Säure die leichter lösliche Kaliumverbindung mit 5 Mol. H_2O in hexagonalen Tafeln. Aus der ersteren und Kaliumchlorid bildet sich eine der letzteren im äusseren gleiche Doppelverbindung $4(\text{NH}_4.\text{K})\text{O}$, 3SeO_2 , $10\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, während die aus saurem Natronmolybdat und seleniger Säure entstehende Natronverbindung nur schwierig in oktaedrischen, sehr leicht löslichen Krystallen mit 15 Mol. Wasser erhalten werden kann.

Baryumchlorid giebt mit diesen Verbindungen beim Abkühlen feine weisse Nadeln eines mit 3 Mol. H_2O krystallisierenden, in Wasser löslichen, molybdänselenigsauren Baryums, welches durch Zersetzung mit der berechneten Menge H_2SO_4 eine gelbe, nicht krystallisierende Lösung der freien „Säure“ ergibt.

Selenige Säure kann beträchtliche Mengen Molybdänsäure lösen, was auf die Existenz von Molybdänoseleniten, die einen Überschuss von Molybdänsäure enthalten, hinweist, und auch dann, wenn man bei der Darstellung der Ammoniumverbindung nur die Hälfte an seleniger Säure anwendet, entsteht eine anders zusammengesetzte, den Ausgangspunkt einer neuen Reihe, in der die entsprechende Säure nicht in krystallisiertem Zustande darstellbar ist, bildende Ammoniumverbindung 5MoO_3 , SeO_2 , $2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

(Aus dem für die Herstellung der Ammoniumverbindung $4(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 3SeO_2 , 10MoO_3 als erforderlich angegebenen Gewicht seleniger Säure folgt, dass auf 1 Mol. $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 7 MoO_3 , 3 Mol. SeO_2 zur Einwirkung gelangen: Vergleicht man Ausgangs- und Endprodukt, so ergibt sich, dass hierbei noch ein oder mehrere andere Körper entstehen müssen, deren Feststellung den Verlauf der Reaktion und die Natur dieser Verbindungen aufklären muss. Dasselbe gilt von der zweiten Reihe und den Molybdänosulfiten. Dass in den erhaltenen Lösungen: freie „komplexe Säuren“, in den Basis enthaltenden: die zugehörenden „Salze“ vorliegen, ist durch keine Thatfachen bewiesen (vergl. meine Ausführungen *diese Zeitschr.* 2, 385)

Carl Friedheim.

Über den weichen Schwefel, erhalten aus Schwefeldampf durch Flüssigkeiten, von J. GAL. (*Compt. rend.* 116, 1373—1375.)

Verfasser lässt in Fortsetzung früherer Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* 1, 461. Ref.) Schwefeldämpfe verschiedener Temperatur auf den Oberflächen von Flüssigkeiten (Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, schweflige Säure, Kali und Natronlösungen) sich kondensieren und untersucht den Gehalt des weichen Schwefels an der löslichen und unlöslichen Modifikation.

Rosenheim.

Über die Absorption von Selenwasserstoff durch flüssiges Selen bei hoher Temperatur, von H. PÉLABON. (*Compt. rend.* 116, 1292—1294.)

Verfasser beobachtet, dass Selen, welches in geschlossener Röhre in einer Wasserstoffatmosphäre zum Schmelzen erhitzt wird, beträchtliche Mengen des entstehenden Selenwasserstoffes, die es beim Abkühlen eingeschlossen hält, absorbiert.

Rosenheim.

Über die Basicität der manganigen Säure, von G. ROUSSEAU. (*Compt. rend.* 116, 1060—1062.)

Die manganige Säure $\text{Mn}(\text{OH})_4$ vermag zwar unter gewissen Bedingungen zwei Moleküle einer zweiwertigen Basis abzusättigen ($2\text{CaO}.\text{MnO}_3$), sie ist aber nicht als vierbasische Säure aufzufassen, sondern als eine zweibasische „Alkoholsäure“ in dem Sinne, dass in dem normalen Salz $\text{CaO}.\text{MnO}_3$ die „sauren Funktionen“ abgesättigt sind, während das zweite Molekül Kalk in der basischen Verbindung $2\text{CaO}.\text{MnO}_3$ zwei „alkoholischen Funktionen“ entspricht. Rich. Jos. Meyer.

Über die Korrosion von Fluss- und Schweisseisen und über den Zerfall von Legierungen, von B. KOSMANN. (*Stahl u. Eisen* 18, 149—152, 203—207.)

Verfasser tritt der Ansicht entgegen, daß der gebundene Kohlenstoff im Eisen als Legierung vorhanden sei, und versucht nachzuweisen, daß bestimmte chemische Verbindungen, Eisenkarbide verschiedener Zusammensetzung, die Eigenschaften der Eisenarten bedingen. Weiterhin zeigt er, daß die Angreifbarkeit der verschiedenen Eisensorten vor allem von der Konstitution des Eisens, die durch den Gehalt an Kohleneisen und durch die verschiedene Wärmetönung bestimmt ist, abhängig sei.

Rosenheim.

Über die Fluorverbindungen des Kupfers, von POULENC. (*Compt. rend.* 116, 1446—1449.)

Durch Einwirkung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure auf Kupferchlorür bei dunkler Rotglut erhielt Verfasser eine rubinrote Schmelze von krystallinischem Bruch, welche sich als Kupferfluorür Cu_2F_2 erwies. Durch Einwirkung von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure auf amorphes Kupferfluorid, welches als weißes Pulver durch Zusammenschmelzen von Ammoniumfluorid mit wasserhaltigem Kupferfluorid erhalten wurde, stellt Verfasser ein weißes krystallinisches Pulver CuF_2 dar. Dasselbe war auch durch Einwirkung von Flußsäure auf Kupferoxyd zu erhalten. Durch Erhitzen von Kupferfluorid im Flußsäurestrom auf ca. 1100° wird Kupferfluorür erhalten. (Vergl. die Angaben von FRANCESCO MAURO *diese Zeitschr.* 2, 30.)

Rosenheim.

Über basische krystallisierte Selenate des Kupfers und Kobalts, von M. BOGDAN. (*Bull. soc. chim.* 8, IX, 584—586.)

Durch Erhitzen der Lösungen von normalen Selenaten im geschlossenen Rohr auf $240\text{--}250^\circ$ werden die Verbindungen $3\text{CuO}, 2\text{SeO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ in grünen Krystallen und rot gefärbtes $4\text{CoO}, 3\text{SeO}_3, \text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Carl Friedheim.

Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes, eine Replik, von E. PETERSEN. (*Journ. pr. Chem.* 48, 88—91.)

Verfasser glaubt entgegen der Annahme von KRÜSS und SCHMIDT annehmen zu dürfen, daß die Produkte der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Gold weder ausschließlich aus Gold und Trihaloidverbindung, noch aus Mischungen von Mono- und Trihaloidverbindungen bestehen können. Er schließt auf das Vorhandensein von Auro-Aurihaloidverbindungen, wie $\text{AuCl}, \text{AuCl}_2$. (Vergl. G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT, *diese Zeitschr.* 4, 155.)

Hofmann.

Untersuchungen über einige stickstoffhaltige Platinverbindungen, von M. M. VÈZES. (*Ann. Chim. Phys.* 29, 145—215.)

In den Platinhalogenverbindungen K_2PtX_4 können die Halogenatome ganz oder teilweise durch die Gruppe —ONO ersetzt und so Körper, die zwischen diesen und dem Kaliumplatonitrit $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ liegen, erhalten werden: in den Verbindungen K_2PtX_6 ist ein derartiger Ersatz nur zum Teil möglich, da das Kaliumplatinitrit nicht existenzfähig erscheint.

Von hierher gehörenden Körpern ist außer dem Kaliumplatonitrit LANGS und NILSONS (*Journ. pr. Chem.* 88, 415 und [2], 16, 241) das von BLUMSTRAND (*ibid.* 3, 214) durch direkte Einwirkung von Chlor und Brom auf jenes gewonnene Dichlorid und Dibromid $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2$ und $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Br}_2$ und die mittelst alkoholischer Jodlösung von NILSON (*Journ. pr. Chem.* [2], 21, 172) hergestellte Platoso-Verbindung $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bisher bekannt gewesen: Es ist M. VÈZES gelungen, eine große Anzahl anderer derartiger Zwischenprodukte zu erhalten,

die teilweise früher von ihm nicht ihrer wahren Natur nach erkannt und jetzt im Zusammenhang besprochen werden.

Ausgangspunkt für die Gewinnung derselben ist das Kaliumplatonitrit, welches nach Angaben von VÉZES am besten dadurch dargestellt wird, daß eine Normallösung von Platinchlorid bei 60° so lange mit SO_2 behandelt wird, als NH_4Cl eine Fällung erzeugt, darauf durch eine kochende, gesättigte Lösung von KCl das K_2PtCl_4 zur Abscheidung gebracht, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt und die tiefrote Lösung desselben in warmem Wasser mit einer konzentrierten warmen Lösung von KNO_3 im Überschuß versetzt wird. Das sich beim Erkalten aus der nun hellgelb gefärbten Flüssigkeit in wasserfreien, gelben Prismen ausscheidende Doppelnitrit giebt, behufs Reinigung umkrystallisiert, die von LANG, sowie NILSON beschriebenen wasserhaltigen, verwitternden Krystalle. Eine direkte Darstellung aus K_2PtCl_6 und KNO_3 ist wegen schwieriger Reinigung des entstehenden Rohproduktes weniger zu empfehlen.

(Das Kaliumplatonitrit giebt beim Eindampfen mit Säuren, am besten 1 Mol. H_2SO_4 , tiefrote, glänzende feine Nadeln des sauren Kaliumtriplatohexanitrits $\text{K}_2\text{H}_4\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_6$ (vergl. Referat *diese Zeitschr.* 3, 477 und 478). Der Körper entsteht stets in geringer Menge beim Eindampfen der zu beschreibenden Verbindungen, falls freie Säure zugegen ist.)

Behandelt man die kalte, konzentrierte Lösung des $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ mit Chlor, so geht unter Freiwerden von Nitrose die Färbung derselben durch Gelbgrün in Grün über, und es scheiden sich bald große Mengen des von BLOMSTRAND dargestellten, aber nicht näher untersuchten Kaliumplatinidichlornitrits, welches also durch direkte Addition nach der Gleichung $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 + \text{Cl}_2 = \text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ entsteht, aus, während nur sehr wenig desselben in der Mutterlauge verbleibt und daraus durch Eindampfen zur Abscheidung gebracht werden kann. Dieselbe enthält außerdem durch weitergehende Einwirkung des Chlors gebildetes K_2PtCl_6 . In der Wärme verläuft die Umsetzung schneller, die Gefahr der Bildung des Doppelchlorides ist aber auch größer.

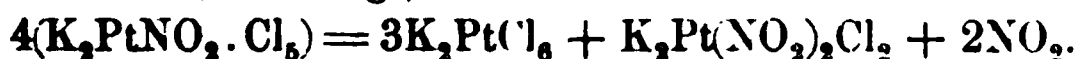
Der früher (*Compt. rend.* 112, 616) von VÉZES als Kaliumplatinichlornitrit bezeichnete, hellgelbe, klinorhombische Krystalle bildende Körper löst sich in der 40 fachen Menge kalten, in der 20 fachen warmen Wassers und in Alkohol, ist in Kaliumchlorid unlöslich, wenig löslich in Kaliumnitrit. —

Auch Chlorwasserstoffsäure kann zum Kaliumplatonitrit Chlor addieren, dabei wird jedoch gleichzeitig ein Teil der NO_2 -Gruppen unter Ersatz durch Chlor abgespalten: So entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die heiße, konzentrierte Lösung des Nitrits oder besser durch momentanes Eingießen der letzteren in überschüssige starke Chlorwasserstoffsäure unter Grünfärbung und lebhafter Gasentwicklung nach der Gleichung $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 + 5\text{HCl} = \text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_5 + \text{HNO}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ein lebhaft gelbes, sehr schwer lösliches, im äußeren dem K_2PtCl_6 gleichendes, aber durch sein Verhalten im polarisierten Licht davon sofort zu unterscheidendes Kaliumplatinipentachlornitrit, welches durch weitergehende Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von HNO_2 leicht in K_2PtCl_6 übergeführt wird. (Früher, *Compt. rend.* 110, 757, nahm VÉZES an, daß die Zusammensetzung desselben $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_5$ sei.)

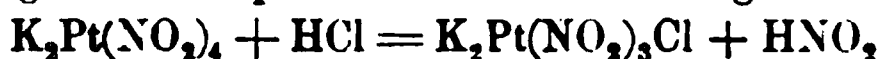
Zwischen beiden Verbindungen liegt das Kaliumplatinitrichlornitrit $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$, welches durch einen mäßigen Überschuß von HCl gleichfalls aus $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ gewonnen werden kann, besser aber aus dem später zu beschreibenden

Kaliumplatomonochlornitrit und Chlorwasser nach der Gleichung $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ in gelben, sehr leicht löslichen Prismen erhalten wird.

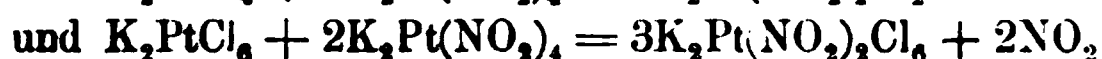
Mit Ausnahme des mit 2 Mol. H_2O krystallisierenden Pentachlorids sind sämtliche Salze an der Luft und bei 100° beständig, auch die wässrige Lösung des Trichlorids verändert sich beim Kochen nicht, während das Dichlorid hierbei im Sinne der Gleichung $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2 = \text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2 + 2\text{NO}_2$ zerfällt, und das Pentachlorid in der Kälte langsam, in der Hitze sofort unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumplatinchlorid, wie folgt, zersetzt wird:



Das hierbei entstehende Kaliumplatodichloronitrit kann aber auch noch auf andere Weise erhalten werden: Im Gegensatz zu der bei Einwirkung von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf das $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ verlaufenden Reaktion tritt bei Anwendung von 1 oder 2 Mol. derselben ein ganz glatter Ersatz der NO_2 -Gruppe durch Cl ein, und es bilden sich bei Anwendung verdünnter Lösungen und durch vorsichtiges Eindampfen nach der Gleichung



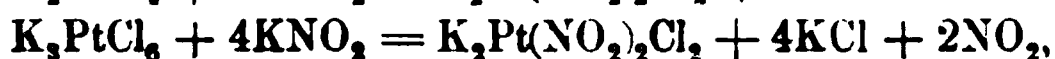
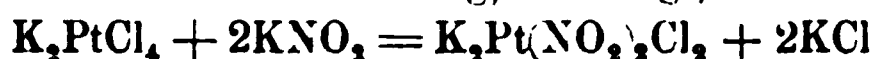
zunächst glänzend gelbe, sehr leicht lösliche, luftbeständige Blättchen des mit 2 Mol. H_2O krystallisierenden Kaliumplatomonochlornitrits, sodann bei 2 Mol. HCl in entsprechender Weise das Kaliumplatodichloronitrit, welches jedoch reiner durch Einwirkung von Kaliumplatinchlorid oder -chlorür auf das Nitrit im Sinne der Gleichungen



und starkes Eindampfen in gelben klinorhombischen Prismen erhalten wird.

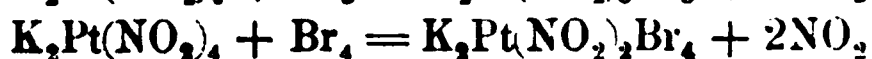
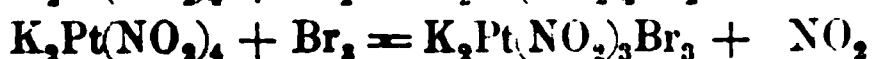
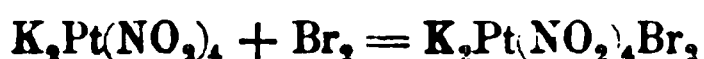
Beide Körper geben mit der dreifachen Menge kalten, der doppelten Menge warmen Wassers eine auch beim Kochen beständige Lösung.

Auch durch Eindampfen von Kaliumplatinchlorid oder -chlorür mit Kaliumnitrit bildet sich die Dichlorverbindung, wie folgt, sofort



wird aber durch mehr KNO_2 in die Monochlorverbindung und schliesslich beim Kochen, ebenso wie alle angeführten Verbindungen und K_2PtCl_4 , sowie K_2PtCl_6 vollständig in $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ übergeführt. Chlor und HCl verwandeln dagegen sämtliche Substitutionsprodukte schliesslich in K_2PtCl_6 .

Von den Bromverbindungen fehlt das entsprechende Pentabromid, während dagegen das bei den Chlorverbindungen nicht erhaltene Tetraglied hier existiert. Im Gegensatz zu der Einwirkung des Chlors lassen sich durch direkte Behandlung des $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ mit der berechneten Menge Broms in mässiger Wärme im Sinne der Gleichungen



die drei Bromplatinverbindungen darstellen: Aus der zunächst braun gewordenen Lösung scheidet sich in lebhaft gelben, klinorhombischen Prismen das BLOMSTRANDSche Kaliumplatinidibromnitrit aus, welches durch fortgesetzte Einwirkung des Broms in das rote, rhomboedrische, flache Prismen bildende, früher (*Compt. rend.* 112, 616) als $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO})\text{NO}_2\text{Br}_3$ betrachtete Tribromid und schliesslich in das Tetrabromid, in lange rote Prismen (*Compt. rend.* 115, 44), die durch Eindampfen

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Einwirkung von Zink und Magnesium auf Metallsalzlösungen und die Bestimmung des Kaliums, von A. VILLIERS und F. BERG. (*Compt. rend.* 116, 1524—1527 und *Bull. soc. chim.* 3, IX, 602—606.)

Wie längst bekannt, aber den Verfassern anscheinend entgangen, fällt Zink, je nach dem Grade der Reinheit, Metalle aus den Lösungen ihrer Salze nicht in reinem Zustande aus: Verfasser finden dies ebenfalls und empfehlen Magnesium für gleiche Zwecke, besonders zur Fällung von Cu, Au und Pt, letzteres aus Kaliumplatinchlorid in salzsaurer Lösung. [ROUSIN (*Bull. soc. chim.* 1866, 93) und HARTLEY (*Chem. News.* 1866, 73) haben auch diese Thatsache bereits ausführlich erörtert. Ref.]

Carl Friedheim.

Über die Bestimmung des Mangans durch die Oxydationsmethoden, von A. CARNOT. (*Compt. rend.* 116, 1375—1378.)

Verfasser hebt hervor, daß die Bestimmung von Mangan durch oxydimetrische Methoden, sowohl auf gasanalytischem, wie auf maßanalytischem Wege nur dann genaue Resultate gebe, wenn man dasselbe als wohl charakterisiertes, konstant zusammengesetztes Superoxyd abgeschieden hat. Hierzu eignet sich am besten die Methode der Abscheidung mittelst Kaliumchlorats und Salpetersäure oder mittelst Ammoniaks und Wasserstoffsuperoxyds. Bei letzterer wird die konstant zusammengesetzte Verbindung Mn_6O_{11} erhalten.

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Quecksilbers in verdünnten Sublimatlösungen, von LEO VIGNON. (*Bull. soc. chim.* 9, III, 504—506.)

Es wird eine kolorimetrische Bestimmung mit Schwefelwasserstoffwasser vorgeschlagen.

Carl Friedheim.

Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom, von P. JANNASCH und W. REMMLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1422—1425.) IV. Die Trennung des Bleis von Zinn und von Antimon.

Man erwärmt die gefällten, gewaschenen und gewogenen Sulfide in einem Bromstrom, wobei das flüchtige Bromzinn in Salzsäure aufgefangen, wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und schließlich als Zinnsäure gewogen wird, während man das quantitativ zurückgebliebene Bromblei durch Chlorwasser in Chlorid überführt und als Sulfat bestimmt. Später wurden die abgewogenen Substanzen zur bequemerem Überführung in Sulfide mit der 6—10fachen Menge Schwefelpulver in einem besonderen Glasgefäß (vergl. Figur im Orig.) im trockenen Schwefelwasserstoffstrom erhitzt und wie oben weiterbehandelt. Das völlige Sulfurieren gröblicher Zinnstückchen, oder geglühten Zinnoxyds geschieht leicht durch Erhitzen mit einem Schwefel-Jodgemenge mit 10—15% J im H_2S -Strom, noch leichter das Sulfurieren metallischen Antimons, geglühten Antimonoxyds, oder organischer Antimonylverbindungen.

Moraht.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, von P. JANNASCH. IV. Mitteilung. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1496—1499.)

Als beste Methode zur Trennung von Blei und Silber wird empfohlen, je 0.5 g der vorliegenden Metallsalze in 50 ccm Wasser zu lösen, 2 ccm starke HNO_3 hinzuzufügen und das Blei in der Kälte mit 15—20 ccm eines Gemisches 2%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 15 ccm konzentriertem Ammoniak als Hyperoxyd-

hydrat zu fällen, worauf noch weitere 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammonkarbonat hinzugefügt werden. Das Blei im Niederschlag wird als Sulfat oder einfacher als Oxyd, das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt. Wismut läßt sich vom Silber auf gleiche Weise als Hyperoxydhydrat trennen und als Bi_2O_3 bestimmen.

Morah.

Über die Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure, von P. JANNASCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1500.)

Man löst je 0.5—0.6 g der Nitate in 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm verdünnte HNO_3 hinzu, fällt die kochende Lösung in einer Porzellanschale mit heißer, zehnprozentiger, annähernd berechneter Kaliumbichromatlösung, fügt unter Umrühren 15 ccm verdünntes Ammoniak (1:3) hinzu und erwärmt die restierende Bleichromatfällung 15—20 Minuten auf dem Wasserbade. Der kalt filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird als Chromat, oder besser nach dem Veraschen gewogen, während das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt wird.

Morah.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure, von M. A. VILLIERS und F. R. BERG. (*Bull. soc. chim.* 9, III. 486—490.)

Vorschriften für Fällung und Wägung des phosphormolybdänsauren Ammons mit Hilfe der von SONNENSCHNIG und EGGERTZ angewendeten Lösung von Ammoniummolybdat, die ohne Berücksichtigung der eingehenden Arbeiten von HUNDESHAGEN (*Zeitschr. anal. Chem.* 28, 141) und FINKNER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 1638) u. a. gegeben werden und mit den dort angegebenen Resultaten meistens in Widerspruch stehen.

Carl Friedheim.

Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, von M. HOLLEMAN. (*Rec. trav. chim.* 12, 1—11.)

Gründet sich auf die Reaktion mit Silbernitrat in essigsaurer Lösung, wobei sich quantitativ Ag_3PO_4 bildet. Im Filtrate wird der Überschuss an Silbernitrat nach VOLHARDS Methode zurücktitriert. Das Silberphosphat muß vor dem Zutritt des Lichtes geschützt werden.

Hofmann.

Über die A. GUYARDSche Titration des Mangans mit Permanganat und dessen Permanganate des Mangans, von ALEX. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* 9, III, 490—496.)

E. DONATH hat bereits nachgewiesen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 982), daß die GUYARDSche Titrationsmethode: $3\text{MnCl}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{HCl}$ wegen des Entstehens der freien, Mangan in Lösung haltenden Salzsäure nur dann richtige Werte giebt, wenn bei Gegenwart von Na_2CO_3 , die zu untersuchende Manganlösung in titriertes Permanganat fließt. Verfasser bestätigt die Richtigkeit dieser Angaben, empfiehlt dabei sehr langsam zuzusetzen und heftig zu schütteln, und kann im übrigen auch GUYARDS Angaben über die Existenz von Manganaten und Permanganaten des Mangans nicht bestätigen. (In Deutschland wird meistens jetzt ohnehin nicht nach GUYARD, sondern nach dem vorzüglichen VOLHARDSchen Verfahren gearbeitet. Ref.)

Carl Friedheim.

Eine Modifikation der Zinnchlorürmethode zur Eisentitration, von R. W. MAHON. (*Amer. Chem. Journ.* 15, 360—362.)

Die Lösung des Eisenerzes in Salzsäure, die alles Eisen nach Oxydation mit Kaliumchlorat als Oxyd enthält, hat ein Volumen von ungefähr 125 ccm und muß mindestens 40 ccm Salzsäure 1,20 enthalten. Es wird als Indikator 15 ccm einer Lösung, die im Liter 34 g HgCl_2 und 0.05 g Platin als Chlorid

enthält, zugesetzt und dann in der Siedehitze mit Zinnchlorür titriert. Sobald alles reduziert ist, fällt ein stark gefärbter Niederschlag von Quecksilberchlorür, Quecksilber und Platin aus. *Rosenheim.*

Spezifische Gewichte von Chlorkalklösungen, von G. LUNGE und F. BACHOFEN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 326—328.)

Verfasser stellen eine Tabelle der spez. Gew. von Chlorkalklösungen, berechnet auf den Gehalt von bleichendem Chlor im Liter, auf. *Rosenheim.*

Die neuere Entwicklung der pharmazeutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel, von H. ERDMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 379—382.)

Verfasser sucht in dem vor der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. für angew. Chem. gehaltenen Vortrag Gesetzmäßigkeiten über die Giftigkeit der chemischen Elemente einerseits und ihre Verwendbarkeit zu Medikamenten andererseits festzustellen. Er kommt u. a. zu der Folgerung, daß „die Giftigkeit eines chemischen Elementes annähernd umgekehrt proportional ist der Häufigkeit seines Vorkommens auf der Erdrinde“. *Rosenheim.*

Über die Filtration von Lösungen, von R. LEZÉ. (*Compt. rend.* 116, 1440—1441.)

Vereinfachung am Kohlensäure-Apparat von LUNGE und MARCHLEWSKI, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 395.)

Zuverlässiger Destillieraufsatz, von L. L. de KONINCK. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 394—395.)

Thermometer und Barothermoskop, von F. SALOMON. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 376—379.)

Beschreibung eines Apparates, der die Volumina der Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen selbstthätig angiebt. *Rosenheim.*

Über einige neue Laboratoriumsapparate, von OTTO N. WITT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1694—1698.)

Beschreibung einer neuen Laboratoriumspresse und eines Rührwerkes (vergl. die Figuren im Original), die beide zu empfehlen sind. *Morakt.*

Neuer Hahn für Vacuumexsiccatoren, von O. ERNST. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1698—1699.)

Beschreibung eines bequemen Exsiccatorhahns, der nur wenig aus dem Exsiccator hervorragt (vergl. Figur im Original). *Morakt.*

Über das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C., von MAX VON RECKLINGHAUSEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1514—1517.)

Versuche ergaben die Gleichwertigkeit des von der physikalisch-technischen Reichsanstalt empfohlenen Quecksilberthermometers bis zu 550° mit dem Luftthermometer. *Morakt.*

Über eine Kannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken, von M. GRÖGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 283.)

Kaskaden-Apparat aus Platin zur Konzentration der Schwefelsäure, von G. SIEBERT. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 346—347.)

Zur Geschichte der Kalidüngerfabrikation in Stassfurt, von A. FRANK. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 325—326.)

Freibergs chemischer Boden, von CL. WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 372—376.)

Historischer Vortrag über die Bedeutung Freibergs für die Entwicklung der

Chemie, gehalten anlässlich der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. für angewandte Chemie. *Rosenheim.*

Wirkung der Elektrizität auf die Kohlenstoffaufnahme des Eisens durch Zementierung, von J. GARNIER. (*Compt. rend.* 116, 1449—1451.)

Bei 1000° lässt sich Eisen unter Einwirkung eines schwachen elektrischen Stromes (50 Amp. 2.5 Volt) sehr schnell härten. *Rosenheim.*

Magnesiahaltige Kreide aus der Gegend von Guise (Aisne), von H. BOURSALT. (*Compt. rend.* 116, 1467—1468.)

Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und den Zerfall der Metalle, von B. KOSMANN. (*Stahl u. Eisen* 13, 507—511, 600—603.)

Die beim Erstarren inhomogener Schmelzflüsse eintretende Trennung der Bestandteile, welche man bisher als Saigerung, nach VOIGT als Differentiation bezeichnet, nennt Verfasser „Läuterung“ und erklärt dieselbe dadurch, dass die beim Erstarren der am schwersten schmelzbaren, also zuerst festwerdenden Bestandteile freiwerdende Wärme durch Umwandlung in chemische Energie die Bildung neuer chemischer Verbindungen veranlasst, oder in den zuletzt entstandenen Teilen aufgespeichert die Umlagerung dieser aus einem labilen in den stabilen Zustand veranlasst. Auch die Veränderung schnell abgekühlter Metalle und die Entsilberung von Blei wird in ähnlicher Weise erklärt. *Carl Friedheim.*

Die Verhüttung von Titaneisenerzen im Hochofen, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 456—465.)

Verfasser führt auf Grund eines Gutachtens von ROSSI an ein amerikanisches Bergamt im Februar 1893 aus, dass eine rationelle Verhüttung des Titaneisens möglich ist, und dass gute Produkte dabei erzielt werden. *Rosenheim.*

Über die Raffinage von rohem Wismut, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 465—468.)

Eine neue Methode der Reduktion von Metalloxyden, von WM. H. GREENE und WM. H. WAHL. (*Journ. Frankl. Inst.* 135, 453—459.)

Verfasser schlagen als bequeme technische Methode zur Reduktion von Metalloxyden und zur Darstellung von Legierungen das Schmelzen der Oxyde mit Siliciumeisen bei Gegenwart von Kalk, Magnesia oder Thonerde vor, z. B. $2\text{MnO} + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2\text{Mn}$. Die Kieselsäure bildet mit der vorhandenen Base eine Silikatschlacke, während das reduzierte Metall eine Legierung eingeht. *Morah.*

Über die Bestimmung geringer Mengen brennbarer Gase in der Luft, von H. LE CHATELIER. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29 (1893), 289—321.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten dieser werthvollen Arbeit können im Auszug nicht wiedergegeben werden. *Rosenheim.*

Der Einfluss des Schwefels im Steinkohlengas auf die Bestimmung des Schwefels durch oxydierende Schmelze, von M. VAN SEEUWEN. (*Rec. trav. chim.* 11, 103—105.)

Reinigung der Abwässer der Stadt Paris mittelst Eisenoxydsulfats, von A. und P. BUISINE. (*Bull. soc. chim.* 3, IX, 542—555.)

Die Goldextraktion aus Erzen mittelst Kaliumcyanids, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* 3, IX, 529—541.)

Eine tüchtige theoretische Durcharbeitung des vielfach besprochenen, besonders für afrikanische Erze in Anwendung befindlichen MAC. ARTHUR-FOREST Prozesses. *Carl Friedheim.*

Über Doppelhalogenverbindungen des Antimons und Rubidiums.

Von

H. L. WHEELER.¹

Mit sieben Figuren im Text.

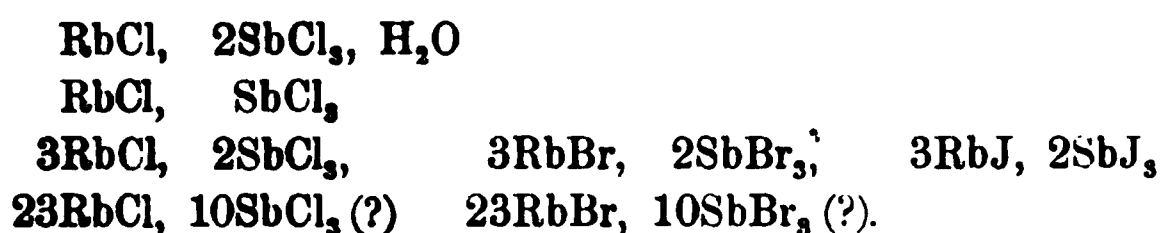
Die Untersuchungen über die Doppelverbindungen des Antimons und Rubidiums haben sich bisher nur auf die Chloride erstreckt und zur Beschreibung folgender Verbindungen geführt:

1 : 1	Rubidium-Antimonchlorid	RbCl, SbCl ₃
5 : 3	" "	5RbCl, 3SbCl ₃
23 : 10	" "	23RbCl, 10SbCl ₃
6 : 1	" "	6RbCl, SbCl ₃ .

REMSEN und SAUNDERS, welche die drei erstgenannten Körper beschrieben,² kamen auf Grund sorgfältiger Untersuchungen zu dem Schlusse, daß der vierte, von GODDEFROY³ erwähnte, nicht existiert.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit zeigte,⁴ daß von Doppelverbindungen der Arsenhalogenverbindungen mit denen des Cäsiums und Rubidiums wahrscheinlich nur der 3 : 2-Typus existiert, und es schien daher, um so mehr als SCHÄFFER bei den Doppelhalogenverbindungen des Antimons mit Natrium, Kalium und Ammonium dieselbe Verbindungsform beobachtete, und SETTERBERG und später REMSEN und SAUNDERS ein Cäsium-Antimonchlorid 3CsCl, 2SbCl₃ beschrieben haben, die Annahme gerechtfertigt, daß auch für Antimon und Rubidium Verbindungen analoger Art existieren.

Eine erneute sorgfältige Untersuchung der Chlordoppelverbindungen, welche ebenfalls sich auf die des Broms und Jods erstreckte, führte zur Darstellung der folgenden Körper:



Die erste Verbindung repräsentiert einen neuen, von REMSEN und SAUNDERS nicht beobachteten Typus von Antimon-Rubidiumhalogenverbindungen. Die Verbindung 1 : 1 bestätigt deren Resultate, und die 3 : 2-Reihe des Chlorids, Bromids und Jodids ist, wie erwartet, den bekannten analog.

¹ Ins Deutsche übertragen von C. FRIEDHEIM. Berlin.

² *Amer. Chem. Journ.* 14, 152. — ³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 9.

⁴ *Diese Zeitschr.* 4, 451.

Der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der Verbindungen der letzteren und der von REMSEN und SAUNDERS angenommenen 5:3-Formel ist gering, und es sei hervorgehoben, daß diese Forscher ihre Formel nicht als definitiv betrachten, da sie bemerken, daß „die aus den verschiedenen Proben erhaltenen analytischen Werte beträchtlich differieren und es nicht möglich erscheint, das Salz in reinem Zustande zu erhalten“. Es sei hervorgehoben, daß bei der vorliegenden Untersuchung die Mehrzahl der Analysen des 3:2-Chlorids zwischen den Formeln 3:2 und 5:3 liegende Werte ergab, daß jedoch die leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Brom- und Jodverbindungen Resultate, die fast der ersteren Formel entsprachen, ergaben und daß außerdem alle drei Halogenverbindungen hexagonal krystallisieren und ein den Arsen-salzen 3:2 nahekommendes Axenverhältnis zeigen.

Die Chloride und Bromide mit der komplizierten Zusammensetzung 23:10 bestätigen die von REMSEN und SAUNDERS am Chlorid gemachten Beobachtungen. Wenn auch die von ihnen vorgeschlagenen Formeln beibehalten wurden, so bleiben dieselben nichtsdestoweniger fraglich, denn es wird weiter unten gezeigt werden, daß, wie REMSEN und SAUNDERS bemerkten, das Verhältnis 16:7 sehr nahe den analytischen Werten entspricht, und dem sei hinzugefügt, daß auch die Verhältnisse 9:4 und 7:3 nur so wenig von den beiden ersteren differieren, daß eine Entscheidung auf Grund der Analysenresultate überhaupt äußerst schwierig erscheint.

Zur Darstellung der Doppelhalogenverbindungen wurden die Komponenten unter Zusatz der entsprechenden verdünnten, meist 10%igen Säuren gemischt und so lange, bis beim Abkühlen Krystallbildung eintrat, eingedampft. (Weitere Einzelheiten werden bei der Beschreibung der einzelnen Salze angeführt werden.) In jedem einzelnen Falle wurden Proben verschiedener Darstellung untersucht; auch wurde versucht, annähernd die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher diese Doppelhalogenverbindungen entstehen. Noch sei erwähnt, daß, abgesehen von zwei Antimonbestimmungen, die, wie sich herausstellte, mit einem Fehler behaftet waren, sämtliche ausgeführten Bestimmungen ohne jedwede Auswahl in folgendem mitgeteilt werden.

Zur Analyse, die mit etwas weniger als 0.5 g ausgeführt wurde, wurden die einzelnen Salze aus der Mutterlauge herausgenommen und nach Abpressen zwischen glatten Filtrierpapier kurze Zeit an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung der Halogene wurde nach Zusatz von Weinsäure und Salpetersäure die Lösung

mit Silbernitrat mehrere Stunden erwärmt, nach zwölfstündigem Stehen im Gooch'schen Tiegel filtriert und die Silberhalogenverbindung in bekannter Weise zur Wägung gebracht. Antimon und Rubidium wurden in besonderen Proben derart bestimmt, daß nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Verdünnung mit kochendem Wasser das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag nach dem Abkühlen im Gooch'schen Tiegel gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und, nach dem Trocknen bei 230° in einem mit CO_2 gefüllten Ofen, als Sb_2S_3 gewogen wurde. Durch Eindampfen des Filtrates mit einem Überschuß an H_2SO_4 , Abrauchen derselben und Überführung des Sulfates nach Krüss in einer Ammoniakatmosphäre in neutrales Sulfat wurde das Rubidium als Rb_2SO_4 zur Wägung gebracht. (Gebrauchte Atomgewichte $\text{Cl} = 35.5$, $\text{Br} = 80$, $\text{J} = 127$, $\text{Rb} = 85.5$.)

Doppelchloride.

Mit Ausnahme des, ähnlich wie 3RbCl , 2AsCl_3 und 3CsCl , 2AsCl_3 , schwach gelb gefärbten Salzes 3RbCl , 2SbCl_3 , sind die Verbindungen farblos und scheinen je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Antimons mehr oder weniger beständig zu sein.

1 : 2 Rubidiumantimonchlorid : RbCl , 2SbCl_3 , H_2O .

Diese, wie erwähnt, neue Verbindung wird durch Eindampfen von mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösungen, die 10, 8 oder 6 Mol. SbCl_3 auf 1 Mol. RbCl enthalten, gewonnen. Hierbei entstehen übersättigte Lösungen, welche sich mitunter tagelang ohne Anzeichen der Krystallisation halten, aus denen sich aber durch Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe lange, monokline, farblose Tafeln ausscheiden. Analysen verschiedener Proben ergaben:

	Aus $10\text{SbCl}_3 + 1\text{RbCl}$			8SbCl_3 + 1RbCl	6SbCl_3 + 1RbCl	Berechnet für $\text{RbCl}, 2\text{SbCl}_3, \text{H}_2\text{O}$
Rb	14.61	14.71	14.74	14.64	15.07	14.44
Sb	40.75	40.97	41.09	41.07	40.97	40.54
Cl	41.83	41.53	41.11	—	—	41.98
H_2O	3.20	3.10	3.18	3.08	—	3.04

Die unmittelbar aus der Mutterlauge herausgenommenen glänzenden Krystalle trüben und zersetzen sich an der Luft. Bei der Herstellung der Analysenproben wurde daher das bis zur Entfernung des mechanisch anhaftenden Wassers zwischen Filtrierpapier zerdrückte und gepresste Material sofort in das Wägerohr gebracht. Mit Hülfe des bei 77° liegenden Schmelzpunktes läßt sich dies Salz leicht von den übrigen farblosen Verbindungen unterscheiden.

1 : 1 Rubidiumantimonchlorid : RbCl , SbCl_3 .

Diese zuerst von REMSEN und SAUNDERS beschriebene Verbindung bildet sich nach ihrer Angabe „bei einem sehr grossen Überschuss von Antimonchlorid in farblosen, langgestreckten, anscheinend orthorhombischen Krystallen“. Nach meinen Erfahrungen entstehen aus chlorwasserstoffsäuren Mischungen, die 4 oder 3 Mol. SbCl_3 auf 1 Mol. RbCl enthalten, bei starker Konzentration aus der mehr oder weniger sirupösen Mutterlauge ähnliche Krystalle, welche — die Rubidiumbestimmungen fallen aus diesem Grunde zu niedrig, die Antimonbestimmungen zu hoch aus — bei der Analyse ergaben:

	Aus $4\text{SbCl}_3 + \text{RbCl}$	Aus $3\text{SbCl}_3 + \text{RbCl}$	Berechnet für RbCl , SbCl_3
Rb	23.67	23.96	24.61
Sb	35.38	34.99	34.53
Cl	40.70	40.73	40.86

Mischungen von $2\frac{1}{2}$ Mol. SbCl_3 und 1 Mol. RbCl geben Gemenge des eben beschriebenen mit dem später zu beschreibenden gelben Salzes. Wie schon REMSEN und SAUNDERS beobachteten, verlieren die Krystalle sehr schnell ihren Glanz an der Luft. Sie zeigen ferner unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure keinen bestimmten Schmelzpunkt.

3 : 2 Rubidiumantimonchlorid : 3RbCl , 2SbCl_3 .

Dieses von REMSEN und SAUNDERS als 5RbCl , 3SbCl_3 betrachtete Salz entsteht nach ihnen durch Zusatz eines „beträchtlichen“ Überschusses von SbCl_3 zu einer Lösung der Verbindung 23RbCl , 10SbCl_3 . Sie beschreiben die Krystalle als bisweilen rhomboëdrisch von blafs-gelber Farbe und erwähnen dies als „bemerkenst“, weil die komplizierter zusammengesetzte Verbindung 23RbCl , 10SbCl_3 und die einfachere RbCl , SbCl_3 beide farblos seien, doch sei bemerkt, dafs das Cäsiumsalz $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_6$ (3CsCl , 2SbCl_3) auch gelb ist. Dem sei hinzugefügt, dafs auch 3CsCl , 2AsCl_3 und 3RbCl , 2AsCl_3 schwach gelb gefärbt sind. REMSEN und SAUNDERS bemerken des weiteren: „Die aufgestellte Formel erscheint nicht sehr einfach, und kann kaum als endgültige angesehen werden, da die Formel dieser Rubidiumverbindung, die infolge ihrer grossen Neigung in das kompliziert zusammengesetzte Salz 23 : 10 überzugehen, nicht umkrystallisiert werden kann.“

Ich fand, dafs beim Vermischen von SbCl_3 - und RbCl -Lösungen im Verhältnis von $1\frac{1}{5}$ Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren ein schwach gelb gefärbtes rhomboedrisches Salz entsteht. Einmal waren gelbe rhomboedrische Krystalle, die sich aus 2 Mol. SbCl_3 und

1 Mol. RbCl in starker HCl ausgeschieden hatten, mit farblosen hexagonalen Krystallen, vermutlich der Verbindung 23RbCl , 10SbCl_3 , durchsetzt. Des weiteren wurde ermittelt, daß die Löslichkeit dieser beiden Verbindungen in warmer Mutterlauge eine sehr verschiedene ist: die gelben Krystalle lösen sich sehr schwierig, die weissen fast ohne Temperaturerhöhung. Werden die ersteren in der Mutterlauge erwärmt, so verlieren sie, ohne die Gelbfärbung einzubüßen, vollständig ihren Glanz. Wahrscheinlich werden dabei, ohne daß eine Zersetzung eintritt, die Verunreinigungen herausgelöst, da die Zersetzungsprodukte und die übrigen Verbindungen farblos sind.

Analysen von einer so hergestellten Krystallprobe näherten sich sehr der Formel 3RbCl , 2SbCl_3 . Analysenresultate:

	Aus $2\text{SbCl}_3 + \text{RbCl}$		Aus $1\frac{1}{2}\text{SbCl}_3 + \text{RbCl}$		Aus- $2\text{SbCl}_3 + \text{RbCl}$ (Erwärmt)	Berechnet für $3\text{RbCl}, 2\text{SbCl}_3, 5\text{RbCl}, 3\text{SbCl}_3$	
Rb	32.57	32.19	33.34	31.86	31.30	31.44	33.28
Sb	28.68	28.67	28.55	28.46	29.44	29.41	28.03
Cl	38.38	38.42	38.32	—	38.98	39.15	38.69

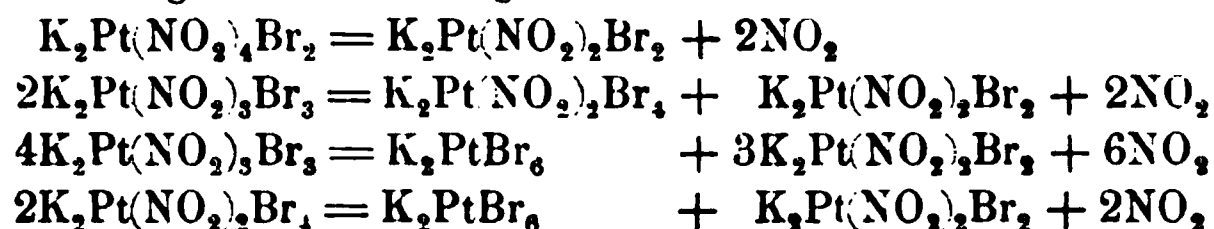
23 : 10 (?) Rubidiumantimonchlorid: 23RbCl , 10SbCl_3 .¹

Durch Vermischen von 1 Mol. SbCl_3 mit 1, 4 oder 6 Mol. RbCl werden die „farblosen, sechsseitigen, abgeplatteten oder dicker ausgebildeten Krystalle“ erhalten, denen REMSEN und SAUNDERS die Zusammensetzung 23RbCl , 10SbCl_3 zuschreiben. Der Durchschnitt der Analysenresultate von Proben der verschiedenen Darstellungen gab Werte, die nahe mit denjenigen jener Autoren übereinstimmen, aber bisweilen stellte sich das Verhältnis Rb : Sb etwas niedriger.

	Aus $6\text{RbCl} + 1\text{SbCl}_3$		Aus $4\text{RbCl} + 1\text{SbCl}_3$	Aus $1\text{RbCl} + 1\text{SbCl}_3$	Aus 10 % HCl umkrystallisiert	Durchschnitt Verhältnis	
Gb	38.98	38.55	38.83	38.62	38.60	38.716	2.28
Sb	23.76	—	23.98	23.52	23.81	23.767	1.00
Cl	37.16	36.97	—	—	36.95	37.026	5.26
Berechnet für 23RbCl , 10SbCl_3 , 16RbCl , 7SbCl_3 , 9RbCl , 4SbCl_3 , 7RbCl , 3SbCl_3							
Rb			38.96	38.85	38.57		39.21
Sb			23.77	23.86	24.06		23.58
Cl			37.27	37.29	37.37		37.21

¹ Das zu diesem Versuch benutzte RbCl wurde besonders nach der von H. L. WELLS (*diese Zeitschr.* 4, 341) angegebenen Methode gereinigt und, nach mittelst des Spektroskops erwiesener Entfernung von K und Cs, die Reinigung wiederholt.

der Lösungen erhalten werden, übergeht. — Sämtliche Verbindungen zeigen den Chlorverbindungen entsprechende Eigenschaften. Ihre wässerigen Lösungen zerfallen im Sinne folgender Gleichungen



Das hierbei entstehende trikline, tafelförmige, hellgelbe Krystalle bildende Kaliumplatodibromnitrit kann ebenso wie das mit 2 Mol. H_2O in hellgelben Blättchen krystallisierende Kaliumplatomonobromnitrit in ganz analoger Weise wie die beiden entsprechenden Chlorverbindungen aus $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ und 2, bzw. 1 Mol. HBr erhalten werden. Beide zeigen auch in jeder anderen Beziehung dasselbe Verhalten.

Ein Überschufs von Bromwasserstoffsäure führt das Nitrit in Platinverbindungen, schliesslich in Kaliumplatinbromid über; Brom wirkt auf alle beschriebenen Verbindungen in gleicher Weise, Kaliumnitrit auf sie und auf K_2PtBr_6 , wie auf die Chlorverbindungen ein. —

Von den Jodverbindungen sind ausser dem bereits von NILSON beschriebenen Kaliumplatodijodonitrit $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ nur die beiden Platiniverbindungen $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_4$ und $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{J}_5$ von VÉZES dargestellt:

Während Jod oder eine Lösung desselben in der Kälte ohne Einwirkung auf Kaliumplatonitrit ist, entsteht in der Wärme das von NILSON mittelst alkoholischer Jodlösung erhaltene Platodijodonitrit, also, anders als beim Chlor und Brom, keine Platinverbindung. Auch Digerieren mit einem Überschufs von Jod, das hierbei entweicht, hat keinen anderen Erfolg, dagegen bilden sich beim Digerieren mit alkoholischer Jodlösung bei 80° glänzend schwarze, grün reflektierende Krystalle des Kaliumplatinitetrajodonitrits $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_4$ (vergl. *Compt. rend.* 118, 696), beim vorsichtigen Eindampfen damit ebensolche, braun reflektierende des Kaliumplatinipentajodonitrits $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{J}_5$ (früher *Compt. rend.* 118, 696 als $\text{K}_2(\text{NO})\text{PtJ}_5$ aufgefasst); beide Verbindungen sind in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht mit tiefbrauner Farbe löslich, zersetzen sich beim Kochen unter Bildung des NILSONSchen Salzes — die letztere scheidet dabei gleichzeitig Platinjodür ab — und verhalten sich entsprechend den Chlor- und Bromverbindungen. HJ und $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ verwandeln sie gleichfalls in das Kaliumplatodijodonitrit.

Dasselbe kam durch Brom in die entsprechende Bromverbindung, diese durch Chlor in das Kaliumplatodichloronitrit verwandelt werden, doch entstehen im letzten Falle durch weitergehende Einwirkung des Halogens leicht die von L. PITKIN (*Amer. Chem. Soc.* 1, 472, 2, 196) beschriebenen Bromochloroplatinate K_2PtX_6 . Natriumplatonitrit, das schwerer als $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ rein darzustellen ist, liefert weder mit HCl noch mit Cl krystallisierte Verbindungen.

Sämtliche erhaltenen Körper zersetzen sich bei Rotglut unter Bildung von Platin je nach der Menge des vorhandenen Halogens zu Kaliumchlorid, -bromid und -jodid, event. unter Entwicklung von Chlor oder Stickstoffdioxyd. Vergl. hierzu: BLOMSTRANDT's Chemie der Jetztzeit, 5, 352, *Journ. pr. Chem.* [2] 3, 186 und GRAHAM-OTTO, zweite Aufl., IV, 2, S. 1181.

Carl Friedheim.

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Einwirkung von Zink und Magnesium auf Metallsalzlösungen und die Bestimmung des Kaliums, von A. VILLIERS und F. BERG. (*Compt. rend.* 116, 1524—1527 und *Bull. soc. chim.* 8, IX, 602—606.)

Wie längst bekannt, aber den Verfassern anscheinend entgangen, fällt Zink, je nach dem Grade der Reinheit, Metalle aus den Lösungen ihrer Salze nicht in reinem Zustande aus: Verfasser finden dies ebenfalls und empfehlen Magnesium für gleiche Zwecke, besonders zur Fällung von Cu, Au und Pt, letzteres aus Kaliumplatinchlorid in salzsaurer Lösung. [ROUSIN (*Bull. soc. chim.* 1866, 93) und HARTLEY (*Chem. News.* 1866, 73) haben auch diese Thatsache bereits ausführlich erörtert. Ref.]

Carl Friedheim.

Über die Bestimmung des Mangans durch die Oxydationsmethoden, von A. CARNOT. (*Compt. rend.* 116, 1375—1378.)

Verfasser hebt hervor, daß die Bestimmung von Mangan durch oxydimetrische Methoden, sowohl auf gasanalytischem, wie auf maßanalytischem Wege nur dann genaue Resultate gebe, wenn man dasselbe als wohl charakterisiertes, konstant zusammengesetztes Superoxyd abgeschieden hat. Hierzu eignet sich am besten die Methode der Abscheidung mittelst Kaliumchlorats und Salpetersäure oder mittelst Ammoniaks und Wasserstoffsuperoxyds. Bei letzterer wird die konstant zusammengesetzte Verbindung Mn_3O_{11} erhalten.

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Quecksilbers in verdünnten Sublimatlösungen, von LEO VIGNON. (*Bull. soc. chim.* 9, III, 504—506.)

Es wird eine kolorimetrische Bestimmung mit Schwefelwasserstoffwasser vorgeschlagen.

Carl Friedheim.

Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom, von P. JANNASCH und W. REMMLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1422—1425.) IV. Die Trennung des Bleis von Zinn und von Antimon.

Man erwärmt die gefällten, gewaschenen und gewogenen Sulfide in einem Bromstrom, wobei das flüchtige Bromzinn in Salzsäure aufgefangen, wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und schließlich als Zinnsäure gewogen wird, während man das quantitativ zurückgebliebene Bromblei durch Chlorwasser in Chlorid überführt und als Sulfat bestimmt. Später wurden die abgewogenen Substanzen zur bequemerer Überführung in Sulfide mit der 6—10fachen Menge Schwefelpulver in einem besonderen Glasgefäß (vergl. Figur im Orig.) im trockenen Schwefelwasserstoffstrom erhitzt und wie oben weiterbehandelt. Das völlige Sulfurieren gröblicher Zinnstückchen, oder geglühten Zinnoxyds geschieht leicht durch Erhitzen mit einem Schwefel-Jodgemenge mit 10—15% J in H_2S -Strom, noch leichter das Sulfurieren metallischen Antimons, geglühten Antimonoxyds, oder organischer Antimonylverbindungen.

Moraht.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, von P. JANNASCH. IV. Mitteilung. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1496—1499.)

Als beste Methode zur Trennung von Blei und Silber wird empfohlen, je 0.5 g der vorliegenden Metallsalze in 50 ccm Wasser zu lösen, 2 ccm starke HNO_3 hinzuzufügen und das Blei in der Kälte mit 15—20 ccm eines Gemisches 2%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 15 ccm konzentriertem Ammoniak als Hyperoxyd-

hydrat zu fällen, worauf noch weitere 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammonkarbonat hinzugefügt werden. Das Blei im Niederschlag wird als Sulfat oder einfacher als Oxyd, das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt. Wismut läßt sich vom Silber auf gleiche Weise als Hyperoxydhydrat trennen und als Bi_2O_3 bestimmen.

Moravt.

Über die Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure, von P. JANNASCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1500.)

Man löst je 0.5—0.6 g der Nitrats in 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm verdünnte HNO_3 hinzu, fällt die kochende Lösung in einer Porzellanschale mit heißer, zehnprozentiger, annähernd berechneter Kaliumbichromatlösung, fügt unter Umrühren 15 ccm verdünntes Ammoniak (1:3) hinzu und erwärmt die restierende Bleichromatfällung 15—20 Minuten auf dem Wasserbade. Der kalt filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird als Chromat, oder besser nach dem Veraschen gewogen, während das Silber im Filtrat als Chlorid bestimmt wird.

Moravt.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure, von M. A. VILLIERS und F. R. BERG. (*Bull. soc. chim.* 9, III. 486—490.)

Vorschriften für Fällung und Wägung des phosphormolybdänsauren Ammons mit Hilfe der von SONNENSCHN und EGGERTZ angewendeten Lösung von Ammoniummolybdat, die ohne Berücksichtigung der eingehenden Arbeiten von HUNDESHAGEN (*Zeitschr. anal. Chem.* 28, 141) und FINKENER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 1638) u. a. gegeben werden und mit den dort angegebenen Resultaten meistens in Widerspruch stehen.

Carl Friedheim.

Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, von M. HOLLEMAN. (*Rec. trav. chim.* 12, 1—11.)

Gründet sich auf die Reaktion mit Silbernitrat in essigsaurer Lösung, wobei sich quantitativ Ag_3PO_4 bildet. Im Filtrate wird der Überschuss an Silbernitrat nach VOLHARDS Methode zurücktitriert. Das Silberphosphat muß vor dem Zutritt des Lichtes geschützt werden.

Hofmann.

Über die A. GUYARDSche Titration des Mangans mit Permanganat und dessen Permanganate des Mangans, von ALEX. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* 9, III, 490—496.)

E. DONATH hat bereits nachgewiesen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 982), daß die GUYARDSche Titrationmethode: $3\text{MnCl}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{HCl}$ wegen des Entstehens der freien, Mangan in Lösung haltenden Salzsäure nur dann richtige Werte giebt, wenn bei Gegenwart von Na_2CO_3 die zu untersuchende Manganlösung in titriertes Permanganat fließt. Verfasser bestätigt die Richtigkeit dieser Angaben, empfiehlt dabei sehr langsam zuzusetzen und heftig zu schütteln, und kann im übrigen auch GUYARDS Angaben über die Existenz von Manganaten und Permanganaten des Mangans nicht bestätigen. (In Deutschland wird meistens jetzt ohnehin nicht nach GUYARD, sondern nach dem vorzüglichen VOLHARDSchen Verfahren gearbeitet. Ref.)

Carl Friedheim.

Eine Modifikation der Zinnchlorürmethode zur Eisentitration, von R. W. MAHON. (*Amer. Chem. Journ.* 15, 360—362.)

Die Lösung des Eisenerzes in Salzsäure, die alles Eisen nach Oxydation mit Kaliumchlorat als Oxyd enthält, hat ein Volumen von ungefähr 125 ccm und muß mindestens 40 ccm Salzsäure 1,20 enthalten. Es wird als Indikator 15 ccm einer Lösung, die im Liter 34 g HgCl_2 und 0.05 g Platin als Chlorid

enthält, zugesetzt und dann in der Siedehitze mit Zinnchlorür titriert. Sobald alles reduziert ist, fällt ein stark gefärbter Niederschlag von Quecksilberchlorür, Quecksilber und Platin aus. *Rosenheim.*

Spezifische Gewichte von Chlorkalklösungen, von G. LUNGE und F. BACHOFEN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 326—328.)

Verfasser stellen eine Tabelle der spez. Gew. von Chlorkalklösungen, berechnet auf den Gehalt von bleichendem Chlor im Liter, auf. *Rosenheim.*

Die neuere Entwicklung der pharmazeutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel, von H. ERDMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 379—382.)

Verfasser sucht in dem vor der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. für angew. Chem. gehaltenen Vortrag Gesetzmäßigkeiten über die Giftigkeit der chemischen Elemente einerseits und ihre Verwendbarkeit zu Medikamenten andererseits festzustellen. Er kommt u. a. zu der Folgerung, daß „die Giftigkeit eines chemischen Elementes annähernd umgekehrt proportional ist der Häufigkeit seines Vorkommens auf der Erdrinde“. *Rosenheim.*

Über die Filtration von Lösungen, von R. LEZÉ. (*Compt. rend.* 116, 1440—1441.)

Vereinfachung am Kohlensäure-Apparat von LUNGE und MARCHLEWSKI, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 395.)

Zuverlässiger Destillieraufsatz, von L. L. de KONINCK. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 394—395.)

Thermometer und Barothermoskop, von F. SALOMON. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 376—379.)

Beschreibung eines Apparates, der die Volumina der Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen selbstthätig angiebt. *Rosenheim.*

Über einige neue Laboratoriumsapparate, von OTTO N. WITT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1694—1698.)

Beschreibung einer neuen Laboratoriumspresse und eines Rührwerkes (vergl. die Figuren im Original), die beide zu empfehlen sind. *Morakt.*

Neuer Hahn für Vacuumexsiccatoren, von O. ERNST. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1698—1699.)

Beschreibung eines bequemen Exsiccatorhahns, der nur wenig aus dem Exsiccator hervorragt (vergl. Figur im Original). *Morakt.*

Über das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C., von MAX VON RECKLINGHAUSEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1514—1517.)

Versuche ergaben die Gleichwertigkeit des von der physikalisch-technischen Reichsanstalt empfohlenen Quecksilberthermometers bis zu 550° mit dem Luftthermometer. *Morakt.*

Über eine Kannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken, von M. GRÖGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 283.)

Kaskaden-Apparat aus Platin zur Konzentration der Schwefelsäure, von G. SIEBERT. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 346—347.)

Zur Geschichte der Kalidüngerfabrikation in Stafsfurt, von A. FRANK. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 325—326.)

Freibergs chemischer Boden, von CL. WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 372—376.)

Historischer Vortrag über die Bedeutung Freibergs für die Entwicklung der

Chemie, gehalten anlässlich der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. für angewandte Chemie. *Rosenheim.*

Wirkung der Elektrizität auf die Kohlenstoffaufnahme des Eisens durch Zementierung, von J. GARNIER. (*Compt. rend.* 116, 1449—1451.)

Bei 1000° läßt sich Eisen unter Einwirkung eines schwachen elektrischen Stromes (50 Amp. 2.5 Volt) sehr schnell härten. *Rosenheim.*

Magnesiahaltige Kreide aus der Gegend von Guise (Aisne), von H. BOURSAULT. (*Compt. rend.* 116, 1467—1468.)

Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und den Zerfall der Metalle, von B. KOSMANN. (*Stahl u. Eisen* 13, 507—511, 600—603.)

Die beim Erstarren inhomogener Schmelzflüsse eintretende Trennung der Bestandteile, welche man bisher als Saigerung, nach VOIGT als Differentiation bezeichnet, nennt Verfasser „Läuterung“ und erklärt dieselbe dadurch, daß die beim Erstarren der am schwersten schmelzbaren, also zuerst festwerdenden Bestandteile freiwerdende Wärme durch Umwandlung in chemische Energie die Bildung neuer chemischer Verbindungen veranlaßt, oder in den zuletzt entstandenen Teilen aufgespeichert die Umlagerung dieser aus einem labilen in den stabilen Zustand veranlaßt. Auch die Veränderung schnell abgekühlter Metalle und die Entsilberung von Blei wird in ähnlicher Weise erklärt. *Carl Friedheim.*

Die Verhüttung von Titaneisenerzen im Hochofen, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 456—465.)

Verfasser führt auf Grund eines Gutachtens von ROSSI an ein amerikanisches Bergamt im Februar 1893 aus, daß eine rationelle Verhüttung des Titaneisens möglich ist, und daß gute Produkte dabei erzielt werden. *Rosenheim.*

Über die Raffinage von rohem Wismut, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* [3] (1893) 9, 465—468.)

Eine neue Methode der Reduktion von Metalloxyden, von WM. H. GREENE und WM. H. WAHL. (*Journ. Frankl. Inst.* 135, 453—459.)

Verfasser schlagen als bequeme technische Methode zur Reduktion von Metalloxyden und zur Darstellung von Legierungen das Schmelzen der Oxyde mit Siliciumeisen bei Gegenwart von Kalk, Magnesia oder Thonerde vor, z. B. $2\text{MnO} + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2\text{Mn}$. Die Kieselsäure bildet mit der vorhandenen Base eine Silikatschlacke, während das reduzierte Metall eine Legierung eingeht. *Morah.*

Über die Bestimmung geringer Mengen brennbarer Gase in der Luft, von H. LE CHATELIER. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29 (1893), 289—321.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten dieser werthvollen Arbeit können im Auszug nicht wiedergegeben werden. *Rosenheim.*

Der Einfluß des Schwefels im Steinkohlengas auf die Bestimmung des Schwefels durch oxydierende Schmelze, von M. VAN SERUWEN. (*Rec. trav. chim.* 11, 103—105.)

Reinigung der Abwässer der Stadt Paris mittelst Eisenoxydsulfats, von A. und P. BUISINE. (*Bull. soc. chim.* 3, IX, 542—555.)

Die Goldextraktion aus Erzen mittelst Kaliumcyanids, von M. KNÖRTZER. (*Bull. soc. chim.* 3, IX, 529—541.)

Eine tüchtige theoretische Durcharbeitung des vielfach besprochenen, besonders für afrikanische Erze in Anwendung befindlichen MAC. ARTHUR-FOREST Prozesses. *Carl Friedheim.*

Über Doppelhalogenverbindungen des Antimons und Rubidiums.

Von

H. L. WHEELER.¹

Mit sieben Figuren im Text.

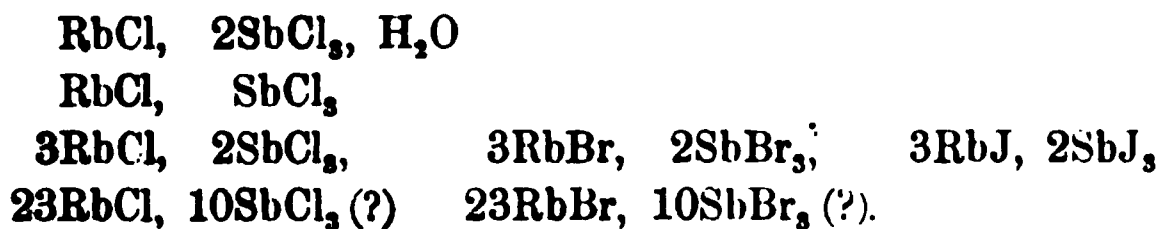
Die Untersuchungen über die Doppelverbindungen des Antimons und Rubidiums haben sich bisher nur auf die Chloride erstreckt und zur Beschreibung folgender Verbindungen geführt:

1 : 1	Rubidium-Antimonchlorid	RbCl, SbCl ₃
5 : 3	" "	5RbCl, 3SbCl ₃
23 : 10	" "	23RbCl, 10SbCl ₃
6 : 1	" "	6RbCl, SbCl ₃ .

REMSSEN und SAUNDERS, welche die drei erstgenannten Körper beschrieben,² kamen auf Grund sorgfältiger Untersuchungen zu dem Schlusse, daß der vierte, von GODDEFROY³ erwähnte, nicht existiert.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit zeigte,⁴ daß von Doppelverbindungen der Arsenhalogenverbindungen mit denen des Cäsiums und Rubidiums wahrscheinlich nur der 3 : 2-Typus existiert, und es schien daher, um so mehr als SCHÄFFER bei den Doppelhalogenverbindungen des Antimons mit Natrium, Kalium und Ammonium dieselbe Verbindungsform beobachtete, und SETTERBERG und später REMSEN und SAUNDERS ein Cäsium-Antimonchlorid 3CsCl, 2SbCl₃ beschrieben haben, die Annahme gerechtfertigt, daß auch für Antimon und Rubidium Verbindungen analoger Art existieren.

Eine erneute sorgfältige Untersuchung der Chlordoppelverbindungen, welche ebenfalls sich auf die des Broms und Jods erstreckte, führte zur Darstellung der folgenden Körper:



Die erste Verbindung repräsentiert einen neuen, von REMSEN und SAUNDERS nicht beobachteten Typus von Antimon-Rubidiumhalogenverbindungen. Die Verbindung 1 : 1 bestätigt deren Resultate, und die 3 : 2-Reihe des Chlorids, Bromids und Jodids ist, wie erwartet, den bekannten analog.

¹ Ins Deutsche übertragen von C. FRIEDHEIM. Berlin.

² *Amer. Chem. Journ.* 14, 152. — ³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 9.

⁴ *Diese Zeitschr.* 4, 451.

Der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der Verbindungen der letzteren und der von REMSEN und SAUNDERS angenommenen 5 : 3-Formel ist gering, und es sei hervorgehoben, daß diese Forscher ihre Formel nicht als definitiv betrachten, da sie bemerken, daß „die aus den verschiedenen Proben erhaltenen analytischen Werte beträchtlich differieren und es nicht möglich erscheint, das Salz in reinem Zustande zu erhalten“. Es sei hervorgehoben, daß bei der vorliegenden Untersuchung die Mehrzahl der Analysen des 3 : 2-Chlorids zwischen den Formeln 3 : 2 und 5 : 3 liegende Werte ergab, daß jedoch die leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Brom- und Jodverbindungen Resultate, die fast der ersteren Formel entsprachen, ergaben und daß außerdem alle drei Halogenverbindungen hexagonal krystallisieren und ein den Arsen-salzen 3 : 2 nahekommendes Axenverhältnis zeigen.

Die Chloride und Bromide mit der komplizierten Zusammensetzung 23 : 10 bestätigen die von REMSEN und SAUNDERS am Chlorid gemachten Beobachtungen. Wenn auch die von ihnen vorgeschlagenen Formeln beibehalten wurden, so bleiben dieselben nichtsdestoweniger fraglich, denn es wird weiter unten gezeigt werden, daß, wie REMSEN und SAUNDERS bemerkten, das Verhältnis 16 : 7 sehr nahe den analytischen Werten entspricht, und dem sei hinzugefügt, daß auch die Verhältnisse 9 : 4 und 7 : 3 nur so wenig von den beiden ersteren differieren, daß eine Entscheidung auf Grund der Analysenresultate überhaupt äußerst schwierig erscheint.

Zur Darstellung der Doppelhalogenverbindungen wurden die Komponenten unter Zusatz der entsprechenden verdünnten, meist 10%igen Säuren gemischt und so lange, bis beim Abkühlen Krystallbildung eintrat, eingedampft. (Weitere Einzelheiten werden bei der Beschreibung der einzelnen Salze angeführt werden.) In jedem einzelnen Falle wurden Proben verschiedener Darstellung untersucht; auch wurde versucht, annähernd die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher diese Doppelhalogenverbindungen entstehen. Noch sei erwähnt, daß, abgesehen von zwei Antimonbestimmungen, die, wie sich herausstellte, mit einem Fehler behaftet waren, sämtliche ausgeführten Bestimmungen ohne jedwede Auswahl in folgendem mitgeteilt werden.

Zur Analyse, die mit etwas weniger als 0.5 g ausgeführt wurde, wurden die einzelnen Salze aus der Mutterlauge herausgenommen und nach Abpressen zwischen glatten Filtrierpapier kurze Zeit an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung der Halogene wurde nach Zusatz von Weinsäure und Salpetersäure die Lösung

mit Silbernitrat mehrere Stunden erwärmt, nach zwölfstündigem Stehen im Gooch'schen Tiegel filtriert und die Silberhalogenverbindung in bekannter Weise zur Wägung gebracht. Antimon und Rubidium wurden in besonderen Proben derart bestimmt, daß nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Verdünnung mit kochendem Wasser das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag nach dem Abkühlen im Gooch'schen Tiegel gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und, nach dem Trocknen bei 230° in einem mit CO_2 gefüllten Ofen, als Sb_2S_3 gewogen wurde. Durch Eindampfen des Filtrates mit einem Überschuß an H_2SO_4 , Abrauchen derselben und Überführung des Sulfates nach Krüss in einer Ammoniakatmosphäre in neutrales Sulfat wurde das Rubidium als Rb_2SO_4 zur Wägung gebracht. (Gebrauchte Atomgewichte $\text{Cl} = 35.5$, $\text{Br} = 80$, $\text{J} = 127$, $\text{Rb} = 85.5$.)

Doppelchloride.

Mit Ausnahme des, ähnlich wie 3RbCl , 2AsCl_3 und 3CsCl , 2AsCl_3 , schwach gelb gefärbten Salzes 3RbCl , 2SbCl_3 , sind die Verbindungen farblos und scheinen je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Antimons mehr oder weniger beständig zu sein.

1 : 2 Rubidiumantimonchlorid : RbCl , 2SbCl_3 , H_2O .

Diese, wie erwähnt, neue Verbindung wird durch Eindampfen von mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösungen, die 10, 8 oder 6 Mol. SbCl_3 auf 1 Mol. RbCl enthalten, gewonnen. Hierbei entstehen übersättigte Lösungen, welche sich mitunter tagelang ohne Anzeichen der Krystallisation halten, aus denen sich aber durch Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe lange, monokline, farblose Tafeln ausscheiden. Analysen verschiedener Proben ergaben:

	Aus $10\text{SbCl}_3 + 1\text{RbCl}$			8SbCl_3 + 1RbCl	6SbCl_3 + 1RbCl	Berechnet für $\text{RbCl}, 2\text{SbCl}_3, \text{H}_2\text{O}$
Rb	14.61	14.71	14.74	14.64	15.07	14.44
Sb	40.75	40.97	41.09	41.07	40.97	40.54
Cl	41.83	41.53	41.11	—	—	41.98
H_2O	3.20	3.10	3.18	3.08	—	3.04

Die unmittelbar aus der Mutterlauge herausgenommenen glänzenden Krystalle trüben und zersetzen sich an der Luft. Bei der Herstellung der Analysenproben wurde daher das bis zur Entfernung des mechanisch anhaftenden Wassers zwischen Filtrierpapier zerdrückte und gepresste Material sofort in das Wägerohr gebracht. Mit Hülfe des bei 77° liegenden Schmelzpunktes läßt sich dies Salz leicht von den übrigen farblosen Verbindungen unterscheiden.

Es sei erwähnt, daß dieses Salz sich unter viel weiter als bei den übrigen voneinander abliegenden Bedingungen bildet. Es behält mehrere Tage an der Luft seinen Glanz, bis es sich schliesslich mit einer undurchsichtigen, wahrscheinlich aus Antimonoxychlorid bestehenden Schicht überzieht.

Doppelbromide.

Die Bromide bilden sechsseitige, flache, glänzend gelbe, den Doppelverbindungen des Arsens mit Cäsium und Rubidium gleichende Krystalle, die, verhältnismässig luftbeständig, erst bei langem Liegen ihren Glanz verlieren.

3 : 2 Rubidiumantimonbromid : 3RbBr , 2SbBr_3 .

Aus Lösung, die neben verdünnter Bromwasserstoffsäure $2^{3/10}$ oder 5 Mol. RbBr auf 1 Mol. SbBr_3 enthalten, entsteht dieses Salz, ebenso einzig und allein bei Gegenwart eines Überschusses von SbBr_3 . Die Bedingungen der Entstehung desselben liegen liegen somit viel weiter, als bei dem entsprechenden Chlorid auseinander. Überdies kann die vorliegende Verbindung unverändert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden.

	Aus einem grossen Überschuß von SbBr_3			23RbBr + 10SbBr_3	4RbBr + 1SbBr_3	Dasselbe aus HBr umkrystallisiert	Berechnet für $3\text{RbBr}, 2\text{SbBr}_3$
Rb	21.55	21.18	20.96	21.16	21.53	20.92	21.08
Sb	—	20.07	20.13	19.98	19.59	19.91	19.73
Br	59.30	—	—	—	—	59.07	59.19

23 : 10 (?) Rubidiumantimonbromid : 23RbBr , 10SbBr_3 .

Werden verdünnte bromwasserstoffsäure Lösungen von RbBr und SbBr_3 im Verhältnis von 6, 8 und 13 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren gemischt und gelinde abgekühlt, so entsteht diese Verbindung, die, abgesehen von ihrer intensiv gelben Farbe, dem entsprechenden Chlorid gleicht. Bei starkem Abkühlen entstehen glänzend gelbe Nadeln.

Der Durchschnitt der folgenden Analysenresultate entspricht sehr nahe der Formel 23RbBr , 10SbBr_3 .

	$6\text{RbBr} + 1\text{SbBr}_3$	$8\text{RbBr} + 1\text{SbBr}_3$	$13\text{RbBr} + 1\text{SbBr}_3$		
Rb	26.66	26.16	26.92	26.60	26.71
Sb	16.11	16.23	16.18	16.26	16.22
Br	—	—	57.27	57.23	—

Letzte Probe aus konz. HBr umkrystallisiert

26.39
16.18
57.41

Berechnet für	23RbBr, 10SbBr ₃	16RbBr, 7SbBr ₃	9RbBr, 4SbBr ₃
Rb	26.55	26.47	26.27
Sb	16.20	16.25	16.38
Br	57.25	57.28	57.35

7RbBr, 3SbBr₃

26.74

16.08

57.18

Durchschnitt

der

Analysenwerte

Daraus die Verhältnisse

Rb	26.57	3107	oder	23.03	oder	16.12	oder	9.21	oder	6.90
Sb	16.19	1349	„	10.00	„	7.00	„	4.00	„	3.00
Br	57.30	7162	„	53.09	„	37.16	„	21.23	„	15.92

Es sei hervorgehoben, daß dieses Salz sich innerhalb viel engerer Grenzen als die entsprechende Chlorverbindung bildet und nur aus stark bromwasserstoffsaurer Lösung umkrystallisiert werden kann, da bei Anwendung schwächerer Säure die 3 : 2-Verbindung entsteht.

	Aus starker HBr	Aus schwacher HBr	Berechnet für
	umkrystallisiert		3RbBr, 2SbBr ₃
Rb	25.54	21.89	21.08
Sb	16.93	19.70	19.73
Br	57.77	---	59.19

Doppeljodid.

3 : 2 Rubidiumantimonjodid: 3RbJ, 2SbJ₃.

Die Bildung dieses Salzes wurde, als eine Lösung von Rubidiumjodid in Jodwasserstoffsäure heiss mit Antimonjodid gesättigt wurde, beobachtet. Es entsteht auch aus einer Lösung von SbJ₃ in einem grossen Überschuss von RbJ, am schönsten, wenn viel Antimonjodid angewendet wird, in grossen, tiefroten, warzenförmigen Krystallen, die an der Luft langsam ihren Glanz verlieren.

	Grosser Überschuss		Berechnet für
	von RbJ	von SbJ ₃	3RbJ, 2SbJ ₃
Rb	16.28	14.82	15.64
Sb	14.14	15.17	14.64
J	69.76	69.55	69.72

Krystallographisches.

Die 3 : 2-Doppelsalze krystallisieren hexagonal mit rhomboëdrischem Habitus und können alle auf nahe, gleich lange Axen bezogen werden. Das Doppelbromid und -jodid zeigen vollständige

Spaltbarkeit zur Basis, entsprechend der Arsenreihe, während das Chlorid einen muscheligen Bruch zeigte. Das Axenverhältnis der Salze ist aus folgender Tabelle, in der auch die betr. Arsenverbindungen angeführt sind, ersichtlich.

$a : c$		$a : c$	
3RbCl, 2SbCl ₃ ,	1 : 1.125,	3RbCl, 2AsCl ₃ ,	1 : 1.210
3RbBr, 2SbBr ₃ ,	1 : 1.207,	3RbBr, 2AsBr ₃ ,	1 : 1.220
3RbJ, 2SbJ ₃ ,	1 : 1.230,	3RbJ, 2AsJ ₃ ,	1 : 1.242
$a : c$			
3CsCl, 2AsCl ₃ ,	1 : 1.209		
3CsBr, 2AsBr ₃ ,	1 : 1.219		
3CsJ, 2AsJ ₃ ,	1 : 1.244.		

Woraus sich ergibt, daß die Vertretung des Arsens durch Antimon, wenn überhaupt, nur geringen Einfluß auf die Länge der Axen ausübt, und daß in jeder Weise mit der Gröfse des Atomgewichts des Halogens die vertikalen Axen wachsen.

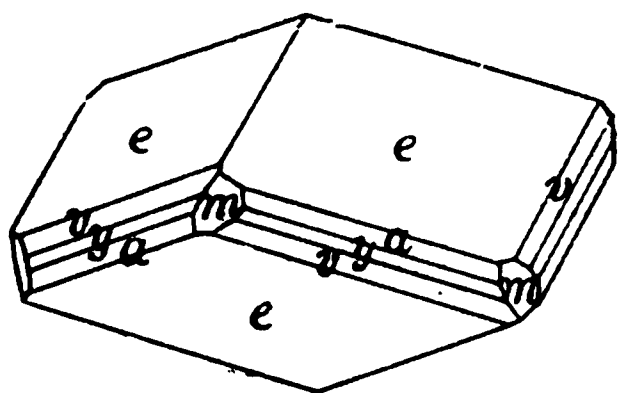


Fig. 1.

3RbCl, 2SbCl₃. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieser Reihe zeigt dieses Salz rhomboëdrische Tetartoëdrie. Bei einer Probe derselben waren alle Flächen wie in Fig. 1 entwickelt.

a	11 $\bar{2}$ 0	∞ P2	e	01 $\bar{1}$ 2	$-\frac{1}{2}R$	y	2 $\bar{5}$ 32	$-\frac{1}{2}r$
m	10 $\bar{1}$ 0	∞ P	v	$\bar{1}$ 322	$-\frac{1}{2}r$		—	—

oder (nach GROTH und NAUMANN):

a	(11 $\bar{2}$ 0)	∞ P2	e	k (01 $\bar{1}$ 2)	$-\frac{1}{2}R$	y	k \bar{n} (2 $\bar{5}$ 32)	$-\frac{5}{4}P \frac{5}{2}r$
m	(10 $\bar{1}$ 0)	∞ R	v	k \bar{n} ($\bar{1}$ 322)	$-\frac{3}{4}P \frac{3}{2}r$			

Eine zweite zeigte nur e und a ausgebildet.

			Gemessen	Berechnet
$e \wedge e$	01 $\bar{1}$ 2 \wedge 1 $\bar{1}$ 02		56° 18'	—
$e \wedge v$	01 $\bar{1}$ 2 \wedge $\bar{1}$ 322		29° 53'	29° 55'
$v \wedge y$	$\bar{1}$ 322 \wedge 2 $\bar{5}$ 32		11° 29'	11° 26'
$y \wedge a$	2 $\bar{5}$ 32 \wedge 12 $\bar{1}$ 0		20° 29'	20° 29'

Wie gesagt, ist das Salz das einzige der ganzen Reihe, an welchem tetartoëdrische Formen beobachtet wurden, doch kann infolge der Abwesenheit stark entwickelter Flächen nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß die übrigen nicht ein gleiches Verhalten zeigen. Auch konnte bei ihm die bei den übrigen so ins Auge fallende basale

Spaltbarkeit nicht entdeckt werden, während das Halbrhomboëder e nur hier beobachtet wurde. Bei einer Untersuchung eines Schnittes zur Basis im konvergenten, polarisierten Licht zeigte sich eine normale einaxige Interferenzfigur mit negativem Charakter, wie bei der analogen Arsenverbindung.

3RBr, 2SbBr₃. Krystalle dieser Verbindung wurden bis zu 7 mm im Durchmesser erhalten; sie bilden gewöhnlich sechseitige Platten, Fig. 2, welche die Formen c , $0001,0$, r , $10\bar{1}1,1$ und z , $01\bar{1}1, -1$ haben. Nach GROTH und NAUMANN: c (0001) OR, r k ($10\bar{1}1$) + R und z k ($01\bar{1}1$) — R.

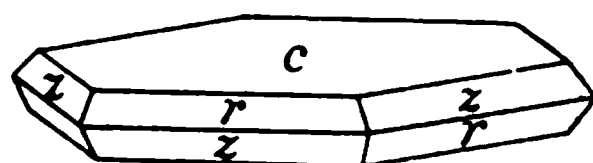


Fig. 2.

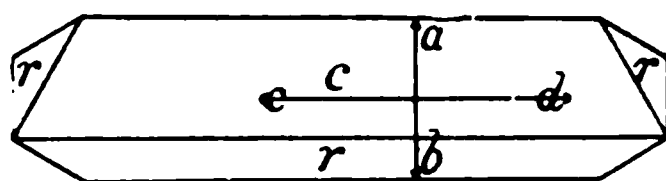


Fig. 3.

An einer Probe waren c , r und m unter Vorherrschen der rhomboëdrischen Flächen in solcher Ausdehnung entwickelt, daß die Krystalle das Aussehen von Prismen, die in Projektion zur Basis durch Fig. 3 dargestellt sind, hatten.

		Gemessen	Berechnet
$r \wedge c$	$10\bar{1}1 \wedge 0001$	$52^\circ 21'$	—
$r \wedge z$	$10\bar{1}1 \wedge 01\bar{1}1$	$48^\circ 0'$	$47^\circ 57'$

Keiner der Krystalle hatte normale optische Eigenschaften. Solche, wie in Fig. 3 dargestellt, zeigten meistens eine zur Richtung $c—d$ parallele Auslöschung, manchmal mit an einem Ende vorherrschenden Zwillings-Lamellen. Im konvergenten, polarisierten Licht wurde normal zu c keine Interferenzfigur beobachtet, aber einige nach Fig. 3 gestaltete Krystalle konnten auf eine rhomboëdrische Fläche gestellt werden und zeigten eine spitze Bisektrix fast normal zu r . Der Axenwinkel war klein, die Dispersion stark; die optische Axe liegt für grünes Licht in der Ebene $a—b$ und ist normal für rotes Licht, die Interferenzfigur gleicht der des Brookits.

3RbJ, 2SbJ₃. Im Gegensatz zu der entsprechenden Arsenverbindung wurde dieser Körper in Krystallen von beträchtlicher Größe mit bis über 10 mm Durchmesser erhalten. Bei Anwendung eines Überschusses von SbJ₃ bilden sich gewöhnlich rautenförmige Krystalle, die in Fig. 4 in Projektion zur Basis dargestellt sind. Sie waren oft als Zwillinge ausgebildet, bei denen als Zwillingssebene ein Rhomboëder vorherrschte.

Spaltbarkeit zur Basis, entsprechend der Arsenreihe, während das Chlorid einen muscheligen Bruch zeigte. Das Axenverhältnis der Salze ist aus folgender Tabelle, in der auch die betr. Arsenverbindungen angeführt sind, ersichtlich.

$a : c$	$a : c$
3RbCl, 2SbCl ₃ , 1 : 1.125,	3RbCl, 2AsCl ₃ , 1 : 1.210
3RbBr, 2SbBr ₃ , 1 : 1.207,	3RbBr, 2AsBr ₃ , 1 : 1.220
3RbJ, 2SbJ ₃ , 1 : 1.230,	3RbJ, 2AsJ ₃ , 1 : 1.242
$a : c$	
3CsCl, 2AsCl ₃ , 1 : 1.209	
3CsBr, 2AsBr ₃ , 1 : 1.219	
3CsJ, 2AsJ ₃ , 1 : 1.244.	

Woraus sich ergibt, daß die Vertretung des Arsens durch Antimon, wenn überhaupt, nur geringen Einfluß auf die Länge der Axen ausübt, und daß in jeder Weise mit der GröÙe des Atomgewichts des Halogens die vertikalen Axen wachsen.

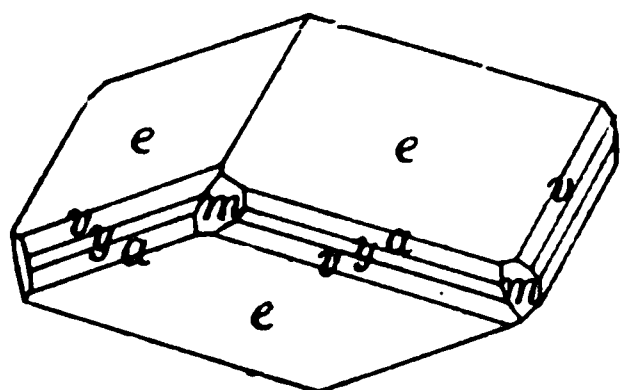


Fig. 1.

3RbCl, 2SbCl₃. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieser Reihe zeigt dieses Salz rhomboëdrische Tetartoëdrie. Bei einer Probe derselben waren alle Flächen wie in Fig. 1 entwickelt.

a	11 $\bar{2}$ 0	∞ P2	e	01 $\bar{1}$ 2	$-\frac{1}{2}R$	y	2 $\bar{5}$ 32	$-\frac{1}{2}^5r$
m	10 $\bar{1}$ 0	∞ P	v	$\bar{1}$ 322	$-\frac{1}{2}^3r$		—	—

oder (nach GROTH und NAUMANN):

a	(11 $\bar{2}$ 0)	∞ P2	e	k (01 $\bar{1}$ 2)	$-\frac{1}{2}R$	y	k \bar{n} (2 $\bar{5}$ 32)	$-\frac{5}{4}P\frac{5}{8}r$
m	(10 $\bar{1}$ 0)	∞ R	v	k \bar{n} ($\bar{1}$ 322)	$-\frac{3}{4}P\frac{3}{2}r$			

Eine zweite zeigte nur e und a ausgebildet.

		Gemessen	Berechnet
$e \wedge e$	01 $\bar{1}$ 2 \wedge 1 $\bar{1}$ 02	56° 18'	—
$e \wedge v$	01 $\bar{1}$ 2 \wedge $\bar{1}$ 322	29° 53'	29° 55'
$v \wedge y$	$\bar{1}$ 322 \wedge 2 $\bar{5}$ 32	11° 29'	11° 26'
$y \wedge a$	2 $\bar{5}$ 32 \wedge 12 $\bar{1}$ 0	20° 29'	20° 29'

Wie gesagt, ist das Salz das einzige der ganzen Reihe, an w tetartoëdrische Formen beobachtet wurden, doch kann info Abwesenheit stark entwickelter Flächen nicht mit Sicher hauptet werden, daß die übrigen nicht ein gleiches Verhalte Auch konnte bei ihm die bei den übrigen so ins Auge fallen

Im polarisierten Licht zeigt sich eine zur Orthoaxe parallele Auslöschung. An parallel zur Basis flachausgebildeten Krystallen läßt sich eine stumpfe Bisektrix nahe normal zur Basis erkennen. Die Ebene der optischen Axe liegt rechtwinklig zur Symmetrieebene.

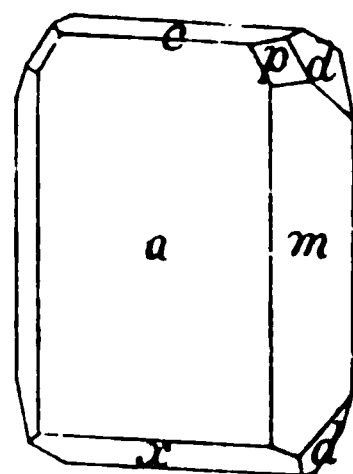


Fig. 6.

RbCl, 2SbCl₃, H₂O. Monokline Krystalle von bis 9 — 10 mm Länge mit folgenden beobachteten Formen:

<i>a</i>	100,	$\infty P \infty$	<i>p</i>	221	$-2P$	$\times \bar{1}01$	$\bar{P} \infty$
<i>c</i>	001,	0P	<i>d</i>	021	$2\bar{P} \infty$		
<i>m</i>	110,	∞P	<i>e</i>	011	$\bar{P} \infty$		

Fig. 7 zeigt den Habitus; das Axenverhältnis ist $a : b : c = 1.699 : 1 : 0.820$ $\beta = 001 \wedge 100 \ 89^\circ 28\frac{1}{2}'$.

		Gemessen	Berechnet
<i>m</i> \wedge <i>m</i>	110 \wedge $\bar{1}10$	$60^\circ 57'$	—
<i>a</i> \wedge <i>x</i>	$\bar{1}00 \wedge \bar{1}01$	$64^\circ 49'$	$64^\circ 40'$
<i>m</i> \wedge <i>a</i>	110 \wedge 100	$59^\circ 32'$	$59^\circ 32'$
<i>a</i> \wedge <i>c</i>	100 \wedge 001	$89^\circ 28\frac{1}{2}'$	—
<i>x</i> \wedge <i>c</i>	$\bar{1}01 \wedge$ 001	$25^\circ 51\frac{1}{2}'$	—
<i>c</i> \wedge <i>e</i>	001 \wedge 011	$39^\circ 10'$	$39^\circ 21'$
<i>c</i> \wedge <i>d</i>	001 \wedge 021	$58^\circ 20'$	$58^\circ 37'$
<i>a</i> \wedge <i>p</i>	100 \wedge 221	$63^\circ 5'$	$63^\circ 6'$
<i>p</i> \wedge <i>d</i>	221 \wedge 021	$27^\circ 5'$	$26^\circ 37'$

Parallel zum Orthopinakoid flach ausgebildete Krystalle zeigten im polarisierten Licht eine zur Orthoaxe parallele Auslöschung, im konvergenten Licht eine Bisektrix und nahe den Grenzen des Feldes ein Ringsystem. Die Ebene der optischen Axe ist das Klinopinakoid.

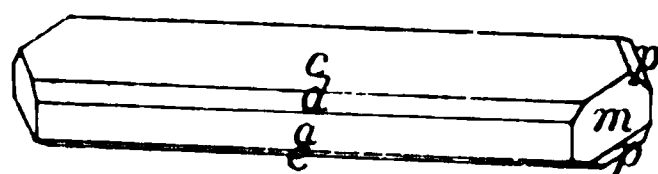


Fig. 7.

Das 23 : 10-Bromid ist pseudo-hexagonal. Schnitte zur Basis zeigten im polarisierten Licht stets verwickelte Zwillungsbildung. Die Pyramidenflächen waren horizontal gestreift und so ausgedehnt, daß Messungen unmöglich waren. In jeder Hinsicht entspricht es dem von REMSEN und SAUNDERS beschriebenen 23 : 10-Chlorid.

Zum Schluss verfehlt der Verfasser nicht, Herrn Prof. H. L. WELLS für die wertvollen Ratschläge bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit, sowie Herrn Prof. S. L. PENFIELD für die freundliche Anleitung bei der krystallographischen Untersuchung der Salze seinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Sheffield Scientific School.

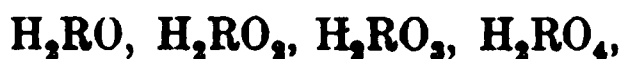
Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1893.

Ozon im Sinne des periodischen Systems.

Von

A. WOLKOWICZ.

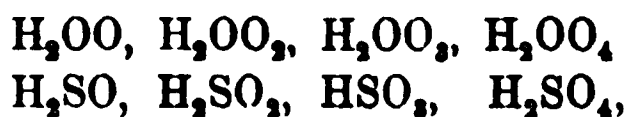
Ohne näher auf die umfangreiche Ozonlitteratur einzugehen, möchte ich kurz hervorheben, wie wertvoll es für Betrachtungen über die Konstitution des Ozons ist, dieselbe vom Gesichtspunkte des periodischen Systems aus zu beurteilen. Berücksichtigt man, daß die Glieder der sechsten Gruppe sich gegen Sauerstoff, beziehungsweise Hydroxylgruppen, um eine Valenz minderwertig als die Glieder der siebenten Gruppe des Systems verhalten, so sind, mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der Halogensauerstoffsäuren, für Verbindungen der Elemente der Sauerstoffgruppe — O, S, Se, Te — theoretisch folgende Formeln ableitbar:



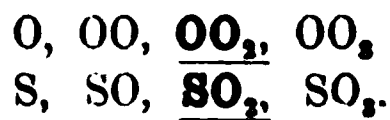
beziehungsweise für deren Anhydride:



Substituiert man das R in obigen Formeln durch O, beziehungsweise durch S, so ergeben sich:



sowie für die Anhydride:



Wenden wir uns zu dem als Modifikation des Sauerstoffes bekannten Ozon, so entspricht demselben nach obiger Zusammenstellung die Formel OO_2 , und er ist hiernach als Anhydrid der noch unbekannten Säure H_2OO_3 , ebenso wie SO_2 als Anhydrid von H_2SO_3 zu betrachten. Von diesem Gesichtspunkte aus ist Ozon auch analog dem SO_2 konstituiert, was zur Folge haben müßte, daß seine Eigenschaften Analogien mit denjenigen der entsprechenden Oxyde der anderen Glieder der Sauerstoff-Schwefelgruppe aufweisen.

Entsprechend der Formel $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$ würde der Sauerstoff im Ozon teilweise vierwertig auftreten und mit zwei zweiwertigen, somit nicht

gleichberechtigten Sauerstoffatomen verbunden sein. Ozon $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$ und schweflige Säure $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$ sind Gase, selenige Säure, SeO_2 , und tellurige Säure, TeO_2 , feste beim Erhitzen leicht flüchtige Verbindungen; alle riechen eigentümlich, und der Geruch nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

Eine wässrige Lösung von Ozon dissoziiert sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, H_2SO_3 ist in heißem Wasser unhaltbar, SeO_2 bildet eine recht beständige Säure H_2SeO_3 , H_2TeO_3 ist ein fester Körper.

Ozon, wie SO_2 entfärben Farbstoffe. Empfindliches Lackmuspapier wird von konzentriertem Ozonwasser gebleicht, aber vor der vollständigen Entfärbung tritt ein eigentümlicher Farbenton auf, der einer undeutlichen Rötung durch Säure ähnlich ist! (GRAHAM-OTTO, *Anorg. Chemie.*)

Bildungsweise: SO_2 , SeO_2 und TeO_2 entstehen gewöhnlich durch direktes Erhitzen des entsprechenden Elementes in Sauerstoff-Atmosphäre. Demnach ist zu erwarten, daß bei jeder Verbrennung in O-Atmosphäre, wie auch bei elektrischer Entladung $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$ sich bildet, was in der That der Fall ist.

Die Isolierung der dem SO_2 entsprechenden H_2SO_3 ist bis jetzt nicht gelungen, und somit muß man auch zur Zeit noch auf die Darstellung der unbeständigeren H_2OO_3 , der oxygenigen Säure, verzichten. Da hingegen das H_2SO_3 recht beständige Salze bildet, so ist es wohl möglich, daß auch das unbekannte H_2OO_3 Salze bildet vom Typus M_2RO_3 , M_2OO_3 oder M_2O_4 . In der That bekannt ist ein K_2O_4 , das Kaliumtetroxyd, welches, entsprechend obiger Betrachtung, analog den Sulfiten ein Oxygenit ist von der Struktur:



Sonderbarerweise hat auch das Kaliumoxygenit gleich dem K_2SO_3 reduzierende Eigenschaften, Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung von beiden Salzen reduziert.

Zürich, August 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1893.

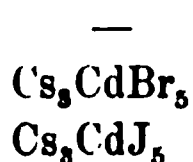
Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Cadmium.

Von

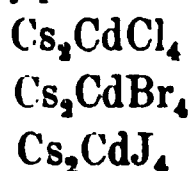
H. L. WELLS und P. T. WALDEN.¹

Nachdem das Studium der Cäsium-Quecksilber-Chloride durch den einen von uns² die Existenz von sechs Typen von Doppelsalzen ergeben hatte, schien es wünschenswert, die Untersuchung auch auf das Cadmium auszudehnen, im Hinblick auf die enge Beziehung dieses Metalles zum Quecksilber. Wir haben infolgedessen die vorliegende Arbeit unternommen und erhielten als Resultat einer systematisch durchgeführten eingehenden Untersuchung folgende Verbindungen. Das Salz Cs_2CdCl_4 ist schon an anderer Stelle von GODEFFROY beschrieben worden.

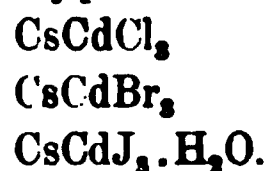
Typus 3 : 1



Typus 2 : 1



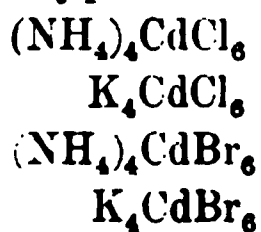
Typus 1 : 1



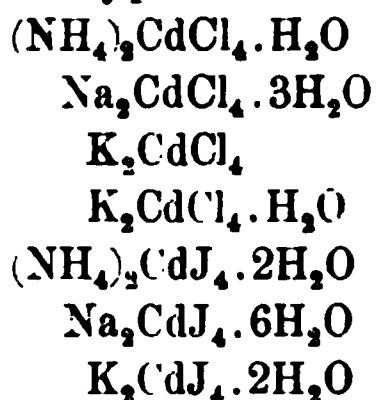
Diese Cadmiumsalze entsprechen den drei Typen der Quecksilberverbindungen mit dem höchsten Gehalt an Cäsium; Anhaltspunkte für die Existenz von Cadmium-Doppelhaloiden, analog den Typen 2 : 3, 1 : 2 und 1 : 5 der Cäsium-Quecksilbersalze, konnten nicht gefunden werden. Es ist klar, daß die Neigung, eine Fülle von Doppelhaloiden zu bilden, vom Quecksilber zum Cadmium abnimmt.

Drei Typen von Cadmium-Doppelhaloiden mit Alkalimetallen und mit Ammoniak sind schon früher beschrieben worden. Folgende Zusammenstellung giebt die einzelnen Verbindungen:

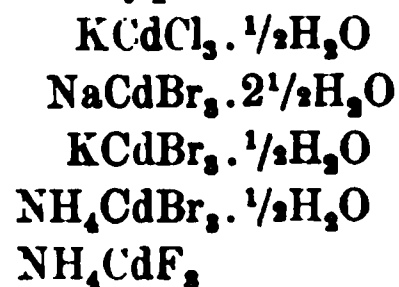
Typus 4 : 1



Typus 2 : 1



Typus 1 : 1



Es ist bemerkenswert, daß, während die Salze vom Typus 2 : 1 und 1 : 1 in der obigen Tabelle den von uns dargestellten beiden Typen der Cäsiumsalze entsprechen, der Typus 4 : 1 der Ammonium- und Kaliumverbindungen sich von unseren Cäsium-Cadmiumsalzen

¹Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER. — ²*Diese Zeitschr.* 2, 402.

vom Typus 3 : 1 und den entsprechenden Cäsium - Quecksilberverbindungen unterscheidet. Wir waren von der Korrektheit unserer Resultate vollkommen überzeugt, da die Salze gut krystallisiert waren und für die Analyse mit aller Sorgfalt dargestellt wurden, und die Annahme, wir hätten bei der Analyse zu wenig Cäsium erhalten, erschien ausgeschlossen, insofern die Salze von diesem Typus aus Lösungen krystallisiert waren, die einen reichlichen Überschufs von Cäsiumhaloid enthielten. Um uns nun zu überzeugen, daß die Formeln vom Typus 4 : 1 nicht auf einem Irrtum beruhten, haben wir die beiden Chloride nach den Angaben von VON HAUER, der dieselben beschreibt, dargestellt. Die Salze waren hervorragend gut krystallisiert und ließen sich leicht in reinem Zustande erhalten. In folgendem geben wir die Resultate der Analysen:

	Gefunden:		Berechnet für K_4CdCl_6 :
Kalium	32.35	—	32.49
Cadmium	23.39	23.36	23.27
Chlor	44.00	44.12	44.24
	Gefunden:		Berechnet für $(NH_4)_4CdCl_6$:
Ammonium	18.20	—	18.12
Cadmium	27.91	27.87	28.22
Chlor	53.50	—	53.66

Diese Resultate bestätigen VON HAUER'S Formeln, und die selt-same Thatsache muß als erwiesen betrachtet werden, daß das Cäsium Doppelhaloide im Verhältnis 3 : 1 mit Cadmium bildet, während Kalium und Ammonium Salze vom Typus 4 : 1 bilden.

Die vier nunmehr bekannten Cadmium-Doppelhaloide bilden also eine sehr einfache und symmetrische Reihe, indem in ihnen das Verhältnis von Alkalimetall zum Cadmium beträgt: 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1 und 1 : 1. Die beiden ersten dieser Typen stehen nicht in Übereinstimmung mit dem sogenannten Gesetze von REMSEN¹ über die Zusammensetzung der Doppelhaloide.

Darstellung und allgemeine Eigenschaften.

Die zu beschreibenden Verbindungen wurden dargestellt, indem man die betreffenden Halogenverbindungen zusammen in der Wärme löste, die Lösung, wenn notwendig, konzentrierte und zur Krystallisation abkühlte. Als Lösungsmittel diente Wasser, welches mit der entsprechenden Säure leicht angesäuert wurde, um die Bildung von basischen Salzen zu verhindern; nur in einem Falle, in dem die

¹ *Amer. Chem. Journ.* 11, 291.

Lösung infolge eines grossen Überschusses von Cadmiumsalz sirupös wurde, machte man einen Versuch mit Alkohol, jedoch ohne Vorteil. Die Bedingungen wurden mit jedem Versuche schrittweise variiert, indem man ausging von einer mit dem Cäsiumhaloid gesättigten Lösung und fortschritt bis zu einer mit dem Cadmiumhaloid gesättigten, und zwar wurde eine solche Anzahl von Versuchen ausgeführt, daß wir kein Doppelsalz, welches bei den angewandten Temperaturen existenzfähig ist, übersehen zu haben glauben. Zu bemerken ist, daß Veränderungen in der Konzentration einer gegebenen Lösung kaum einen Einfluss auf die Natur des entstehenden Salzes ausüben. Hierin unterscheiden sich die Cadmiumverbindungen sehr wesentlich von denen des Quecksilbers, bei denen die Konzentration häufig einen bestimmenden Einfluss auf das sich bildende Salz ausübt.

Die drei Verbindungen vom Typus 1 : 1 CsCdCl_3 , CsCdBr_3 und $\text{CsCdJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ebenso wie das Jodid (2 : 1) Cs_2CdJ_4 lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Löst man dagegen das Salz Cs_2CdCl_4 in Wasser, so entsteht CsCdCl_3 ; ebenso geben die beiden Bromide Cs_3CdBr_5 und Cs_2CdBr_4 die Verbindung CsCdBr_3 , während das Jodid Cs_3CdJ_5 das Salz Cs_2CdJ_4 giebt. Diese Thatsachen zeigen, daß die Salze mit höherem Cäsiumgehalt zu ihrer Bildung einen Überschuss von Cäsiumhaloid erfordern. Die Salze 1 : 1 krystallisieren alle unverändert aus ganz konzentrierten Lösungen der entsprechenden Cadmiumhaloide.

Sämtliche Salze sind farblos. Eine blaß violette Färbung, welche bei einigen Darstellungen des Bromides Cs_2CdBr_4 auftrat, wurde der Anwesenheit irgend einer unbekannten fremden Substanz zugeschrieben.

Die Löslichkeit der analogen Salze in Wasser oder in Salzlösungen wächst von den Chloriden zu den Jodiden. Letztere geben also die größten Krystalle, während die Chloride die kleinsten geben.

Analytische Methoden.

Die Substanzen wurden sorgfältig geprüft, und keine Probe wurde analysiert, die sich nicht als homogen erwies. Die Krystalle, welche in vielen Fällen groß und schön ausgebildet waren, waren in keinem Falle hygroskopisch. Sie wurden mit großer Sorgfalt von der Mutterlauge durch Drücken und Reiben zwischen glattem Filtrierpapier befreit und dann einfach lufttrocken für die Analyse verwendet.

Das Cadmium wurde als Sulfid gefällt. Letzteres wurde in bromhaltiger Salzsäure gelöst, nach der Verdampfung der freien Säure das Cadmium mit Kaliumkarbonatlösung gefällt und das Oxyd auf

einem Goochschen Filter gewogen. Das Cäsium wurde im Filtrat vom Cadmiumsulfid als normales Sulfat bestimmt. Die Halogene wurden in besonderen Proben nach der üblichen gewichtsanalytischen Methode bestimmt.

In jedem Falle wurden wenigstens zwei getrennte Darstellungen desselben Salzes analysiert, um jeden Irrtum, der durch die Anwesenheit von Gemischen verursacht sein konnte, auszuschließen.

2 : 1 Cäsium-Cadmiumchlorid Cs_2CdCl_4 .

Dieses Salz wird als Niederschlag gefällt, wenn eine Lösung von Cadmiumchlorid zu einer konzentrierten Cäsiumchloridlösung zugegeben wird. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder auf und krystallisiert beim Abkühlen derselben in sehr kleinen, rektangulären Tafeln aus. Die Bildung des Salzes wurde beobachtet, wenn 50 g Cäsiumchlorid und 3 g Cadmiumchlorid angewandt wurden, und schritt fort, bis bei gleichbleibender Menge Cäsiumchlorid die angewandte Menge Cadmiumchlorid auf 18 g gestiegen war, bei welchem Punkte das Salz 1 : 1 sich zu bilden begann. Das Salz ist in Cäsiumchloridlösungen nur sehr wenig löslich, ein Umstand, der wahrscheinlich mit der Thatsache im Zusammenhange steht, daß es nicht gelang, ein Chlorid vom Typus 3 : 1 zu erhalten. Drei getrennte Darstellungen wurden analysiert:

	Gefunden:			Berechnet für Cs_2CdCl_4 :
Cäsium	51.55	51.26	51.51	51.35
Cadmium	21.45	21.50	—	21.62
Chlor	27.03	27.14	26.90	27.03
	<u>100.03</u>	<u>99.90</u>		<u>100.00</u>

1 : 1 Cäsium-Cadmiumchlorid CsCdCl_3 .

Dasselbe wurde nur als weißes, krystallinisches Pulver erhalten. Die Bedingungen zu seiner Bildung liegen zwischen sehr weiten Grenzen; es entsteht durch Umkrystallisieren des oben beschriebenen Salzes und fällt aus, bis die Lösung mit Cadmiumchlorid gesättigt ist. Es ist sehr schwer löslich, besonders in konzentrierten Cadmiumchloridlösungen, und kann aus Wasser unverändert umkrystallisiert werden. Zwei Proben, welche unter ganz verschiedenen Bedingungen erhalten worden waren, wurden analysiert.

	Gefunden:		Berechnet für CsCdCl_3 :
Cäsium	38.11	37.60	37.84
Cadmium	31.80	31.97	31.86
Chlor	30.17	30.25	30.30
	<u>100.08</u>	<u>99.82</u>	<u>100.00</u>

3 : 1 Cäsium-Cadmiumbromid Cs_3CdBr_5 .

Diese Verbindung wurde in der Form von rektangulären Tafeln erhalten, welche zuweilen bis zu 10 mm im Durchmesser hatten. Sie kann dargestellt werden aus einer Lösung von 80 g Cäsiumbromid und 4.5 g Cadmiumbromid in so viel Wasser, daß das Gesamtvolum 120 ccm beträgt. Beim Umkrystallisieren entsteht daraus CsCdBr_3 .

Zwei getrennt dargestellte Proben wurden analysiert.

	Gefunden:		Berechnet für Cs_3CdBr_5 :
Cäsium	44.25	44.27	43.80
Cadmium	11.88	—	12.29
Brom	43.79	43.77	43.91
	<u>99.92</u>		<u>100.00</u>

2 : 1 Cäsium-Cadmiumbromid Cs_2CdBr_4 .

Dies Salz wurde in der Form von dünnen Nadeln erhalten, welche für gewöhnlich farblos waren, einige Male jedoch einen blafs violetten Ton besaßen, ohne daß der Grund hiervon aufzufinden gewesen wäre. Es bildete sich in einer Lösung von 3 g Cadmiumbromid und 52 g Cäsiumbromid in 120 ccm Flüssigkeit. Beim Umkrystallisieren aus Wasser giebt es, wie das vorhergehende Salz, die Verbindung CsCdBr_3 .

Die folgenden Analysen wurden an Proben verschiedener Darstellungen ausgeführt. No. 4 war eine Probe mit blafs violetter Färbung.

	Gefunden:				Berechnet für Cs_2CdBr_4 :
	1.	2.	3.	4.	
Cäsium	40.46	40.53	—	40.46	38.11
Cadmium	14.55	14.62	14.68	14.78	16.05
Brom	45.12	44.97	45.04	45.04	45.84
	<u>100.13</u>	<u>100.12</u>		<u>100.28</u>	<u>100.00</u>

Obwohl die Analysen gut untereinander übereinstimmen, weichen sie doch von der berechneten Zusammensetzung beträchtlich ab. Diese Nichtübereinstimmung ist höchstwahrscheinlich einer Verunreinigung mit Cäsiumchlorid zuzuschreiben, eine Folge der großen Oberfläche, welche die dünnen Krystalle darbieten, sowie der starken Konzentration der Mutterlauge.

Nichtsdestoweniger macht die Analogie mit dem Chlorid und Jodid die einfache Formel Cs_2CdBr_4 bei weitem wahrscheinlicher, als die komplizierte Formel $\text{Cs}_7\text{Cd}_3\text{Br}_{13}$, mit welcher die Analysen übereinstimmen.

1 : 1 Cäsium-Cadmiumbromid CsCdBr_3 .

Die Bedingungen, unter denen sich diese Verbindung bildet, liegen zwischen sehr weiten Grenzen, denn sie entsteht durch Um-

krySTALLISIEREN von Cs_3CdBr_5 und scheidet sich beim Zufügen von **C**admiumbromid fortwährend ab, bis die Flüssigkeit mit diesem sehr **l**eicht löslichen Salz gesättigt ist.

Die Verbindung ist augenscheinlich dimorph. Die eine Form tritt als krystallinischer, offenbar in der Form isometrischer Niederschlag unter eng begrenzten Bedingungen auf, wenn Cäsiumbromid im Überschuss zugegen ist; sie entsteht beim Umkrystallisieren von Cs_3CdBr_5 aus Wasser. Die andere Form erscheint in gut krystallisierten Prismen und wird erhalten beim Umkrystallisieren der Verbindung Cs_2CdBr_4 und wenn Cadmiumbromid im Überschuss zugegen ist. Es ist nicht ohne Interesse, daß wir ein Cäsium-Bleibromid¹ vom selben Typus, CsPbBr_3 , beschrieben haben, welches dimorph ist, und daß der eine von uns² die ebenfalls dimorphen Quecksilberverbindungen CsHgCl_3 und CsHgBr_3 dargestellt hat, welche auch demselben Typus angehören.

Es folgen die Analysen von vier verschiedenen Proben. No. 4 bezieht sich auf das körnige, isometrische Salz; die anderen auf die prismatische Verbindung.

	Gefunden:				Berechnet für CsCdBr_3 :
	1.	2.	3.	4.	
Cäsium	27.67	27.48	—	27.95	27.42
Cadmium	22.97	23.08	22.87	22.92	23.09
Brom	49.49	49.42	49.33	49.30	49.49
	<u>100.13</u>	<u>99.98</u>		<u>100.17</u>	<u>100.00</u>

3 : 1 Cäsium-Cadmiumjodid Cs_3CdJ_5 .

Dieses Salz krystallisiert sehr schön in großen, derben Zwillingsprismen von verschiedenem Habitus. Einige von den erhaltenen Krystallen hatten bis zu 50 mm im Durchmesser. Ihre Bildung wurde beobachtet, wenn 182 g Cäsiumjodid und 6.5 g Cadmiumjodid mit Wasser zu einem Volum von 200 ccm gelöst wurden.

Vier Darstellungen ergaben folgende analytische Resultate.

	Gefunden:				Berechnet für Cs_3CdJ_5 :
Cäsium	34.85	34.89	34.78	—	34.82
Cadmium	9.78	9.79	9.84	9.55	9.77
Jod	55.23	55.35	55.32	55.36	55.41
	<u>99.86</u>	<u>100.03</u>	<u>99.94</u>		<u>100.00</u>

2 : 1 Cäsium-Cadmiumjodid Cs_2CdJ_4 .

Dieses Salz krystallisiert, wie das entsprechende Quecksilbersalz in nahezu quadratischen Tafeln, in Prismen und in intermediären

¹ Diese Zeitschr. 3, 203. — ² Diese Zeitschr. 2, 407 u. 409.

Formen. Einige von den erhaltenen Tafeln hatten einen Durchmesser von 50—70 mm. Es kann dargestellt werden durch Umkrystallisieren von Cs_3CdJ_5 aus Wasser. Steigert man die Menge des Cadmiumjodids, so bildet es sich fortgesetzt, bis das Verhältniß von Cadmium zu Cäsium fast 1 : 1 erreicht hat. Die Bildung des Salzes geht also in viel weiteren Grenzen vor sich, als die des entsprechenden Chlorids und Bromids; außerdem unterscheidet es sich von den letzteren dadurch, daß es sich aus Wasser umkrystallisieren läßt.

	Gefunden:			Berechnet für Cs_2CdJ_4 :
	1.	2.	3.	
Cäsium	29.85	30.29	30.23	30.03
Cadmium	12.56	12.53	12.46	12.64
Jod	—	57.27	57.42	57.33
		100.09	100.11	100.00

1 : 1 Cäsium-Cadmiumjodid $\text{CsCdJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz bildet dünne Tafeln, welche oft 20—30 mm im Durchmesser haben. Es ist das einzige wasserhaltige Cäsium-Cadmiumhaloid, welches wir erhalten haben, und ist, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, beständig.

Es war seiner Zeit zweifelhaft geblieben, ob das entsprechende Cäsium-Quecksilbersalz¹ 1 Mol. locker gebundenes Wasser enthielt, oder nicht; da nun sowohl das Cadmium-, wie das Quecksilbersalz in dünnen Tafeln krystallisieren, so darf man jetzt der Analogie nach annehmen, daß die Quecksilberverbindung thatsächlich wasserhaltig war.

Die Bildung des Jodides vollzieht sich innerhalb weiter Grenzen, wenn das vorhandene Cadmium dem Cäsium atomäquivalent oder im Überschufs zugegen ist. Es kann aus Wasser umkrystallisiert werden.

Die analysierten Proben waren unter durchaus verschiedenen Bedingungen gewonnen worden.

	Gefunden:			Berechnet für $\text{CsCdJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
	1.	2.	3.	
Cäsium	20.89	20.75	—	20.66
Cadmium	17.13	17.43	17.89	17.39
Jod	59.21	59.75	—	59.16
Wasser	2.88	2.80	2.76	2.79
	100.11	100.16		100.00

¹ Diese Zeitschr. 2, 413.

Sheffield Scientific School. New Haven, Conn., August 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1893.

Über die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium.

Von

H. L. WELLS und G. F. CAMPBELL.¹

Die Cäsium-Quecksilber- und die Cäsium-Cadmiumhaloide sind in unserem Laboratorium bereits eingehend studiert worden, und es schien wünschenswert, die Untersuchung auf die Zink- und Magnesiumverbindungen auszudehnen und so das Studium der Cäsium-Doppelhaloide dieser Familie von zweiwertigen Metallen zu vervollständigen, soweit es sich auf die Chloride, Bromide und Jodide bezieht.

Wir haben folgende Salze erhalten:

Typus 3 : 1	Typus 2 : 1	Typus 1 : 1
Cs_3ZnCl_6	Cs_2ZnCl_4	?
Cs_3ZnBr_6	Cs_2ZnBr_4	?
Cs_3ZnJ_6	Cs_2ZnJ_4	?
—	—	$\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{CsMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

In allen Fällen fand eine systematische und eingehende Untersuchung statt, und es ist bemerkenswert, daß, während Quecksilber sechs und Cadmium drei Typen von Cäsium-Doppelsalzen giebt, mit Zink zwei und mit Magnesium nur ein einziger Typus erhalten werden konnten. Es ist klar, daß die Mannigfaltigkeit dieser Doppelsalze mit dem Atomgewicht des zweiwertigen Metalles wächst. Die Existenz von Zinksalzen vom Typus 1 : 1 ist sehr wahrscheinlich, aber die betreffenden Produkte wurden nur aus extrem konzentrierten Zinkhaloidlösungen erhalten, deren sirupöse Natur eine genaue Analyse ausschloß.

Die bisher beschriebenen Doppelsalze von Zink und Magnesium mit Alkalimetallen, soweit wir dieselben in der Litteratur finden konnten, sind folgende:

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER.

Typus 3 : 1
 $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$

Typus 2 : 1
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 K_2ZnCl_4
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$
 $\text{Na}_2\text{ZnJ}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 K_2ZnJ_4
 K_2ZnF_4
 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Typus 1 : 1
 $\text{NH}_4\text{ZnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 KZnJ_3
 $\text{NaZnJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
 NaZnF_3
 KZnF_3
 $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NaMgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH}_4\text{MgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{KMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH}_4\text{MgJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{KMgJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 NaMgF_3

Es giebt nur ein einziges Salz 3 : 1, welches unseren neuen Cäsiumverbindungen von diesem Typus entspricht. Dasselbe ist von MARIGNAC beschrieben worden. Ferner sind einige Zinksalze vom Typus 1 : 1 bekannt; dabei ist bemerkenswert, daß Cäsium-Zinksalze von diesem Typus nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten, obwohl frühere Versuche in unserem Laboratorium gezeigt haben, daß das Cäsium im allgemeinen weniger lösliche und beständigere Doppelhaloide bildet, als die anderen Alkalimetalle. Sämtliche früher beschriebenen Magnesiumsalze gehören zum Typus 1 : 1,¹ dem auch unsere Cäsiumsalze angehören, und krystallisieren, wie diese, mit 6 Mol. Wasser.

Das Cäsium-Magnesiumbromid bildet sich unter bedeutend enger begrenzten Bedingungen, als das Chlorid, während ein Jodid überhaupt nicht dargestellt werden konnte, da das Cäsiumjodid aus den sirupösen Lösungen von Magnesiumjodid unverändert auskrystallisierte. Dieses Verhalten war durchaus unerwartet im Hinblick auf die Thatsache, daß Ammonium- und Kaliumdoppeljodide bekannt sind; wir haben hier also den Fall, daß das Cäsium, im Widerspruch mit seiner gewöhnlichen Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, sich anders verhält, wie die übrigen Alkalimetalle. Es ist möglich, daß größere Differenzen zwischen den Atomgewichten des Alkalimetalles und des weniger positiven Metalles ungünstig auf die Bildung von Doppelsalzen einwirken müssen; eine Gesetzmäßigkeit läßt sich hieraus jedoch erst dann ableiten, wenn mehr Thatsachen in dieser Richtung vorliegen.

¹ LERCH hat gezeigt (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 338), daß die Salze $2\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von LÖWIG nicht existieren.

Die Bildung der Cäsium-Magnesiumsalze geht mit wachsender **Leichtigkeit** vor sich vom Jodid zum Chlorid. Eine derartige **Steigerung** in der Mannigfaltigkeit der Salze, wie in der Leichtigkeit **ihrer** Darstellung hat sich in einer Anzahl von Doppelsalzreihen, **welche** in unserem Laboratorium studiert worden sind, herausgestellt, **und** die wohlbekannte Neigung der Fluoride, Doppelsalze zu bilden, **zeigt**, daß die besprochene Steigerung sich vermutlich auch auf diese **Verbindungen** ausdehnt.

3 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid Cs_3ZnCl_5 ,
 Cs_3ZnBr_5 und Cs_3ZnJ_5 .

Diese drei Salze krystallisieren in farblosen Prismen von offenbar monoklinem Habitus. Sie entstehen durch Lösung der Bestandteile in den berechneten Mengen, mit der Einschränkung, daß beim Jodid das für das Salz 3 : 1 berechnete Verhältnis die Verbindung vom Typus 2 : 1 liefert, falls die Lösung zu verdünnt ist.

Die obigen Salze bilden sich bei successiver Steigerung der relativen Mengen Cäsiumhaloid fortgesetzt, bis letzteres auskrystallisiert, ein Beweis, daß Doppelsalze mit höherem Cäsiumgehalt nicht existieren. Die Grenzen, zwischen denen sich die Bildung des Jodids vollzieht, sind bedeutend weiter, als bei den anderen beiden Salzen; die Krystalle sind auch gewöhnlich größer ausgebildet. Alle Salze erfordern zu ihrer Darstellung konzentrierte Cäsiumhaloidlösungen, besonders das Chlorid ist schwierig in für die Analyse genügender Menge zu erhalten, obwohl 1—200 g Cäsiumsalz angewandt wurden. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen.

	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnCl_5 :
Cäsium	62.46	—	—	62.20
Zink	10.08	9.80	—	10.13
Chlor	27.43	27.34	—	27.67
	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnBr_5 :
Cäsium	47.12	—	—	46.18
Zink	7.32	7.54	7.87	7.52
Brom	45.91	46.54	45.85	46.30
	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnJ_5 :
Cäsium	36.54	36.20	36.08	36.30
Zink	5.77	5.95	5.74	5.92
Jod	56.89	57.16	—	57.78

2 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid, Cs_2ZnCl_4 ,
 Cs_2ZnBr_4 und Cs_2ZnJ_4 .

Diese Salze bilden farblose Tafeln, die in der Größe abnehmen vom Jodid zum Chlorid. Sie entstehen sämtlich sofort, wenn größere

Mengen Zinkhaloid angewandt werden, als zur Bildung der Verbindungen 3 : 1 erforderlich ist, und lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Die Bildung vollzieht sich innerhalb weiter Grenzen, wenn ein Überschufs von Zinkhaloid zugegeben ist, bis die Lösungen sirupös werden. In auferordentlich konzentrierten, sirupösen Lösungen wurden Krystalle von abweichendem Aussehen beobachtet, jedoch liefsen sich, was im Hinblick auf die Natur dieser Lösungen verständlich ist, zufriedenstellende Analysen dieser Produkte nicht ausführen. Es ist wahrscheinlich, daß in derselben die Salze 1 : 1 vorlagen, analog den Cadmiumsalzen desselben Typus.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellungen.

	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnCl_4 :
Cäsium	55.97	56.09	56.26
Zink	13.49	13.87	13.72
Chlor	29.89	29.97	30.02
	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnBr_4 :
Cäsium	40.68	—	40.86
Zink	9.53	9.72	9.98
Brom	49.30	49.17	49.16
	Gefunden:		Berechnet für Cs_2ZnJ_4 :
Cäsium	31.49	31.55	31.70
Zink	7.61	7.82	7.75
Jod	60.43	—	60.55

Cäsium-Magnesiumchlorid und Bromid, $\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CsMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Diese Salze bilden farblose, rektanguläre Tafeln oder flache Prismen von häufig streifigem Aussehen. Eine eingehende Untersuchung gab keine Anhaltspunkte für die Existenz von Salzen anderer Typen. Das Chlorid bildet sich innerhalb weit begrenzter Bedingungen, das Bromid in engeren Grenzen, während ein Doppeljodid überhaupt nicht dargestellt werden konnte.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Proben:

	Gefunden:			Berechnet für $\text{CsMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cäsium	37.14	—	35.66	35.77
Magnesium	6.80	—	—	6.53
Chlor	29.84	30.13	29.70	28.65
Wasser	—	30.93	—	29.05
	Gefunden:			Berechnet für $\text{CsMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:
Cäsium	27.23	27.67	—	26.32
Magnesium	4.96	4.50	5.07	4.81
Brom	48.93	48.65	—	47.51
Wasser	18.32	—	22.33	21.37

Die Bildung der Cäsium-Magnesiumsalze geht mit wachsender Leichtigkeit vor sich vom Jodid zum Chlorid. Eine derartige Steigerung in der Mannigfaltigkeit der Salze, wie in der Leichtigkeit ihrer Darstellung hat sich in einer Anzahl von Doppelsalzreihen, welche in unserem Laboratorium studiert worden sind, herausgestellt, und die wohlbekannte Neigung der Fluoride, Doppelsalze zu bilden, zeigt, daß die besprochene Steigerung sich vermutlich auch auf diese Verbindungen ausdehnt.

3 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid Cs_3ZnCl_5 ,
 Cs_3ZnBr_5 und Cs_3ZnJ_5 .

Diese drei Salze krystallisieren in farblosen Prismen von offenbar monoklinem Habitus. Sie entstehen durch Lösung der Bestandteile in den berechneten Mengen, mit der Einschränkung, daß beim Jodid das für das Salz 3 : 1 berechnete Verhältnis die Verbindung vom Typus 2 : 1 liefert, falls die Lösung zu verdünnt ist.

Die obigen Salze bilden sich bei successiver Steigerung der relativen Mengen Cäsiumhaloid fortgesetzt, bis letzteres auskrystallisiert, ein Beweis, daß Doppelsalze mit höherem Cäsiumgehalt nicht existieren. Die Grenzen, zwischen denen sich die Bildung des Jodids vollzieht, sind bedeutend weiter, als bei den anderen beiden Salzen; die Krystalle sind auch gewöhnlich grösser ausgebildet. Alle Salze erfordern zu ihrer Darstellung konzentrierte Cäsiumhaloidlösungen, besonders das Chlorid ist schwierig in für die Analyse genügender Menge zu erhalten, obwohl 1—200 g Cäsiumsalz angewandt wurden. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen.

	Gefunden:		Berechnet für Cs_3ZnCl_5 :
Cäsium	62.46	—	62.20
Zink	10.08	9.80	10.13
Chlor	27.43	27.34	27.67

	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnBr_5 :
Cäsium	47.12	—	—	46.18
Zink	7.32	7.54	7.87	7.52
Brom	45.91	46.54	45.85	46.30

	Gefunden:			Berechnet für Cs_3ZnJ_5 :
Cäsium	36.54	36.20	36.08	36.30
Zink	5.77	5.95	5.74	5.92
Jod	56.89	57.16	—	57.78

2 : 1 Cäsium-Zinkchlorid, Bromid und Jodid, Cs_2ZnCl_4 ,
 Cs_2ZnBr_4 und Cs_2ZnJ_4 .

Diese Salze bilden farblose Tafeln, die in der Grösse abnehmen vom Jodid zum Chlorid. Sie entstehen sämtlich sofort, wenn grössere

Über das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades.

Von
K. KRAUT.

Bei Bestimmung der Alkalien in Form von Chloralkalimetallen pflege ich die Lösung der Chloralkalien in einer grossen Platinschale zu verdampfen, den trockenen Rückstand mit Hülfe eines Platinspatels in einen Tiegel zu bringen und den an den Wänden der Schale hängenden Rest in Wasser zu lösen. Wird diese Lösung nach Zusatz von etwa 0.5 g Salmiak in derselben Schale verdampft, das zurückbleibende trockene Gemenge von viel Salmiak mit wenig Chloralkalien in gleicher Weise in den Tiegel übergeführt und der bleibende Rest zum zweiten und dritten Male ebenso mit Salmiak behandelt, so gelingt es, die Chloralkalien so vollständig aus der Schale zu entfernen, daß diese nach schwachem Glühen keinen Rückstand erkennen läßt und keine Gewichtszunahme zeigt. Andererseits ist das Verjagen des Salmiaks aus dem völlig trockenen Gemenge um vieles leichter ohne Verlust auszuführen, als das Austrocknen der beim Verdampfen einer salmiakfreien Lösung zurückbleibenden Chloralkalien in einem verhältnismässig kleinen Tiegel.

Als diese Operationen in einer Platinschale von 12.5 cm Durchmesser und 6 cm Höhe ausgeführt wurden, die 2 cm tief in das Wasserbad eintauchte, zeigte sich über dem Salzgemenge eine blanke, spiegelnde Zone, oberhalb derselben dagegen ein gleichmässiger, dünner und lockerer Anflug, der auf Verflüchtigung des Salmiaks im Wasserbade, genauer auf Dissoziation, Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte und Verdichtung des neu gebildeten Salmiaks an den kälteren Stellen der Schale deutete. Daß eine solche Verflüchtigung in der That eintritt, zeigt der Verlauf des folgenden von Herrn O. SCHULTZE ausgeführten Versuches.

1.3408 g Salmiak wurden in Wasser gelöst, zur Trockne verdunstet und fünf Stunden in der angegebenen Weise im Wasserbade

erhitzt. Die zurückbleibenden 1.3108 g Salmiak verloren bei weiterem Erhitzen im Wasserbade in

Stunden	11	22	29	41	56	89	199	269
Milligramm	12	67	95.5	125	173	262	508	641

oder in je einer Stunde

Milligramm	1.09	3.01	3.29	3.05	3.09	2.91	2.55	2.48
------------	------	------	------	------	------	------	------	------

an Gewicht. Im ganzen hatten sich 48.9 Prozent des angewandten Salmiaks verflüchtigt. Ein ganz gleichmäßiger, stets der Dauer des Erhitzens entsprechender Verlust ist nicht zu erwarten, da der Salmiak zu Anfang einen größeren, später einen kleineren Teil des Bodens der Platinschale bedeckt.

Auch wenn man eine wässrige Salmiaklösung in einem Glaskolben zur Trockne verdampft und den nach dreistündigem Erhitzen an der Luftpumpe bleibenden Rückstand 15 Stunden im bedeckten Wasserbade in der Weise weiter erhitzt, daß der Kolben vom Dampfe umspült wird, so bildet sich am herausragenden Halse des Kolbens ein deutliches Sublimat von Salmiak. Die 3 mg oder 0.14 Prozent der angewandten Menge betragende Gewichtsabnahme mag bei dieser Versuchsanstellung durch Einwirkung des Wassers auf den Kolben bedingt sein.

Schon FRESSENIUS¹ beobachtete, daß von 100 Teilen Salmiak nach dem Auflösen in Wasser, Abdampfen und halbstündigem Trocknen im Wasserbade nur 99.69 Teile wiedererhalten wurden, aber der gezogene Schluß²: „Bei 100° verliert der Salmiak nichts oder fast nichts an seinem Gewicht“ bedarf nach unserem Versuche einer Einschränkung. Bei FITTIGS Dissoziation des Salmiaks in wässriger Lösung handelt es sich um andere Verhältnisse, als bei dem hier beschriebenen Versuche.

¹ *Quantitative Analyse*, 6. Aufl. 2, 800. — ² Dasselbst 1, 150.

³ *Lieb. Ann.* 128, 189.

Hannover, September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1893.

Über das Atomgewicht von Molybdän.

Von

EDGAR F. SMITH und PHILIP MAAS.

Das gegenwärtige Atomgewicht, welches diesem Elemente beigelegt wird, ist auf die Resultate basiert, welche DUMAS,¹ DEBRAY² und LOTHAR MEYER³ erhielten. Die von DUMAS benutzte Methode beruhte auf der Reduktion von Molybdänsäure. DEBRAY adoptierte dieses Verfahren, machte aber außerdem verschiedene Versuche in Bezug auf die Fällung der Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung mittelst salpetersauren Silbers. LOTHAR MEYERS Zahl (95.9) ist aus Versuchen abgeleitet, welche von LIECHTI und KEMP⁴ in ihren Analysen der Chloride MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 und MoCl_5 erhalten wurden. In jeder dieser Verbindungen wurde das Chlor als Silberchlorid und das Molybdän als Zweifach-Schwefelmolybdän bestimmt. CLARKE⁵ giebt der Ansicht Ausdruck, daß die zuverlässigsten Resultate diejenigen sind, welche durch die Reduktion der Molybdänsäure erhalten wurden. Über die Arbeit von LIECHTI und KEMP bemerkt er: „Spuren von Oxychloriden mögen möglicherweise die Chloride verunreinigt und ihr Atomgewicht erhöht haben.“ RAMMELSBERG⁶ machte einen Versuch in Bezug auf die Reduktion der Molybdänsäure, nach welchem er das Atomgewicht von Molybdän auf 96.18 berechnete.

In der Annahme, daß die Größe dieser Zahl durch ein Verfahren in anderer Richtung noch weiter beleuchtet werden könne, benutzten wir eine zunächst von DEBRAY beobachtete Reaktion,⁷ welche sich in Händen Anderer⁸ als eins der vorzüglichsten Mittel zur Bestimmung des Molybdäns und seiner Trennung von seinem intimen Gefährten, Wolfram, bewährt hat. Wir haben in Bezug auf die Einwirkung von Salzsäure in Gasform auf Molybdänsäure und ihre Salze, wobei die Molybdänsäure mit Leichtigkeit in Form eines Hydroxychlorids $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ verflüchtigt wird, berichtet. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die durch die Formel:



¹ *Lieb. Ann.* 105, 84 und 113, 23. — ² *Compt. rend.* 66, 734.

³ *Lieb. Ann.* 169, 365. — ⁴ *Lieb. Ann.* 169, 344.

⁵ *A recalculation of the atomic weights.* Washington 1882.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1776.

⁷ *Compt. rend.* 46, 1098; *Lieb. Ann.* 108, 250.

⁸ PÉCHARD, *Compt. rend.* 114, 173; *Zeitschr. anorg. Chem.* 1, 262; SMITH und OBERHOLTZER, *Journ. Amer. chem. soc.* 15, 18 und *Zeitschr. anorg. Chem.* 4, 237.

ausgedrückte Reaktion quantitativ ist. Wir setzten reines, wasserfreies, molybdänsaures Natron (bei 150—200°) der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aus, verflüchtigten die Molybdänsäure und berechneten das Atomgewicht des Molybdäns aus dem rückständigen Chlornatrium.

Das von uns verwandte molybdänsaure Natron war MERCK'S reines Präparat. Wir krystallisierten es mehrere Male um und überzeugten uns dann durch eine sorgfältige Prüfung, daß es weder Kieselsäure, Sulphate, Wolframverbindungen, noch kohlensaure Alkalien enthielt, Substanzen, die leicht gegenwärtig sein konnten. Das gereinigte Salz wurde äußerst sorgfältig getrocknet, bis sein Gewicht konstant war. Es wurde in diesem wasserfreien Zustande in reinen Abwägeflaschen aufbewahrt, welche in Exsiccatoren untergebracht wurden, um Staub und Feuchtigkeit auszuschliessen. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes wurde bestimmt und Alkohol zu diesem Zwecke verwandt. Der gefundene Wert betrug 6.9780. Die von uns benutzte Wage war nach der Konstruktion SARTORIUS gemacht, und sagen wir hiermit Herrn Dr. JOHN MARSHALL, Dekan des medizinischen Departements, unseren Dank für die Bereitwilligkeit, mit welcher er uns dieses ausgezeichnete Instrument zur Verfügung stellte. Die Gewichte aus Messing und Platin waren von WESTPHAL gemacht und vorher sorgfältig adjustiert.

Tarierte Porzellanschiffchen wurden verwandt, um das wasserfreie, molybdänsaure Natron darin unterzubringen, und letzteres wurde dann in böhmischen Glasröhren der Einwirkung von reinem und trockenem Salzsäuregas ausgesetzt. Dieses wurde aus Kochsalz und reiner Schwefelsäure hergestellt. Das entwickelte Gas wurde zuerst durch eine mit feuchtem Chlorsilber halb gefüllte U-förmige Röhre geleitet, passierte dann zwei Schwefelsäure enthaltende Flaschen, sodann einen Turm, gefüllt mit trockenem Chlorcalcium, und schliesslich reine Baumwolle, worauf es in die Verbrennungsröhre eingelassen wurde, wo es mit dem molybdänsauren Natron in Berührung kam. Letzteres wurde einer sehr gelinden Hitze ausgesetzt und diese allmählich auf 150 bis 200° C. gesteigert; — ein höherer Temperaturgrad wurde nicht zugelassen. Das verflüchtigte MoO_3 , 2HCl wurde in Wasser aufgefangen. Die das rückständige Chlornatrium enthaltenden Schiffchen wurden in einem langsamen Strome von Salzsäuregas allmählich abgekühlt, dann unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die Dämpfe wiederholt abgezogen. Nachdem die Schiffchen eine Stunde lang gestanden hatten, wurden sie gewogen. Eine zweite Gewichtsbestimmung der Schiffchen wurde vorgenommen, nachdem dieselben

über Nacht in den trockenen Exsiccatoren gestanden hatten, — es wurde jedoch keine bemerkenswerte Gewichtsveränderung wahrgenommen. Barometerstand und Wärmegrad wurden sorgfältig festgestellt und alle Wägungen auf Luftleere berechnet:

Gramme Na_2MoO_4	Gramme NaCl	Molybdänatomgewicht
1.14726	0.65087	96.130
0.89920	0.51023	96.094
0.70534	0.40020	96.108
0.70793	0.40182	96.031
1.26347	0.71695	96.087
1.15217	0.65367	96.126
0.90199	0.51188	96.067
0.81692	0.46358	96.077
0.65098	0.36942	96.073
0.80563	0.45717	96.078

Durchschnitt = 96.087

Maximum = 96.130

Minimum = 96.031

Differenz = 0.099

Bei unseren Berechnungen benutzten wir die folgenden Werte: $\text{Na} = 23.05$, $\text{Cl} = 35.45$ und $\text{O} = 16$. Dieselben sind einer revidierten Tabelle der Atomgewichte entnommen, welche von CLARKE im Oktober 1891 veröffentlicht wurde.

Bei fünf der eben angegebenen Bestimmungen wurde das Chlornatrium in Chlorsilber übergeführt. Aus dem berechneten Silber, welches in dem Chlorsilber enthalten war, fanden wir das Atomgewicht von $\text{Mo} = 96.10$, die Durchschnittszahl von fünf Bestimmungen. Diese Zahl betrachten wir als eine Bestätigung für den Rest unserer Arbeit.

Das Chlornatrium, welches wir erhielten, löste sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit in Wasser. Molybdänsäure erwies sich in derselben als abwesend. Es war dies ein Punkt, den wir sehr fest im Auge behielten, obwohl das Vorhandensein derselben viel mehr dazu beitragen müßte, das gefundene Atomgewicht zu verringern, als zu erhöhen. Ein weiterer Grund für ein ähnliches Resultat würde die von Chlornatrium absorbierte Feuchtigkeit gewesen sein. Gegen diese Fehlerquelle beobachteten wir ebenfalls alle Vorsichtsmaßregeln und sind überzeugt, daß das Resultat 96.08, das von uns erhalten wurde, der wahren Atomgröße des Molybdäns sehr nahekommt.

Universität von Pennsylvanien, 16. September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1893.

ausgedrückte Reaktion quantitativ ist. Wir setzten reines, wasserfreies, molybdänsaures Natron (bei 150—200°) der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aus, verflüchtigten die Molybdänsäure und berechneten das Atomgewicht des Molybdäns aus dem rückständigen Chlornatrium.

Das von uns verwandte molybdänsaure Natron war MERCK'S reinstes Präparat. Wir krystallisierten es mehrere Male um und überzeugten uns dann durch eine sorgfältige Prüfung, daß es weder Kieselsäure, Sulphate, Wolframverbindungen, noch kohlensaure Alkalien enthielt, Substanzen, die leicht gegenwärtig sein konnten. Das gereinigte Salz wurde äußerst sorgfältig getrocknet, bis sein Gewicht konstant war. Es wurde in diesem wasserfreien Zustande in reinen Abwägeflaschen aufbewahrt, welche in Exsiccatoren untergebracht wurden, um Staub und Feuchtigkeit auszuschliessen. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes wurde bestimmt und Alkohol zu diesem Zwecke verwandt. Der gefundene Wert betrug 6.9780. Die von uns benutzte Wage war nach der Konstruktion SARTORIUS gemacht, und sagen wir hiermit Herrn Dr. JOHN MARSHALL, Dekan des medizinischen Departements, unseren Dank für die Bereitwilligkeit, mit welcher er uns dieses ausgezeichnete Instrument zur Verfügung stellte. Die Gewichte aus Messing und Platin waren von WESTPHAL gemacht und vorher sorgfältig adjustiert.

Tarierte Porzellanschiffchen wurden verwandt, um das wasserfreie, molybdänsaure Natron darin unterzubringen, und letzteres wurde dann in böhmischen Glasröhren der Einwirkung von reinem und trockenem Salzsäuregas ausgesetzt. Dieses wurde aus Kochsalz und reiner Schwefelsäure hergestellt. Das entwickelte Gas wurde zuerst durch eine mit feuchtem Chlorsilber halb gefüllte U-förmige Röhre geleitet, passierte dann zwei Schwefelsäure enthaltende Flaschen, sodann einen Turm, gefüllt mit trockenem Chlorcalcium, und schliesslich reine Baumwolle, worauf es in die Verbrennungsröhre eingelassen wurde, wo es mit dem molybdänsauren Natron in Berührung kam. Letzteres wurde einer sehr gelinden Hitze ausgesetzt und diese allmählich auf 150 bis 200° C. gesteigert; — ein höherer Temperaturgrad wurde nicht zugelassen. Das verflüchtigte MoO_3 , 2HCl wurde in Wasser aufgefangen. Die das rückständige Chlornatrium enthaltenden Schiffchen wurden in einem langsamen Strome von Salzsäuregas allmählich abgekühlt, dann unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die Dämpfe wiederholt abgezogen. Nachdem die Schiffchen eine Stunde lang gestanden hatten, wurden sie gewogen. Eine zweite Gewichtsbestimmung der Schiffchen wurde vorgenommen, nachdem dieselben

25—30 ccm Ammonsulfidlösung¹ hinzusetzen, nun aufkochen und zum Schluss die Fällung wieder mit verdünnter Salzsäure mäßig ansäuerten und von neuem kochten, ließen sich die ungelöst zurückbleibenden Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe vollkommen klar abfiltrieren und auswaschen. Das erhaltene Filtrat wurde weiterhin gekocht und durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure gleichzeitig oxydiert, mit Ammoniak heiß gefällt, der entstandene Niederschlag abfiltriert (auf 3—5 Filter verteilt), ohne Saugen mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel bei gelinder Glühtemperatur verascht (zusammen mit den Filtern), sodann fein gepulvert und mit reinem Natron (der 20- bis 25fachen Menge) im Silbertiegel geschmolzen, zuerst bei mäßiger und zum Schluss bei gesteigerter Hitze. Auf diese Weise entfernten wir die durchschnittlich geringen Mengen beigemischter Thonerde. Die erkaltete Natronschmelze lösten wir in warmem Wasser auf, verdünnten darauf stark mit Wasser, erwärmten noch mehrere Minuten zum Absitzenlassen der ungelösten Oxyde auf dem Wasserbade, filtrierten und wuschen dieselben mit heißem Wasser aus. Die restierenden Oxyde werden nunmehr bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel schwach geglüht, sehr fein gepulvert und im Wasserstoffstrome reduziert. Ursprünglich war das vorliegende Gemisch rötlichbraun gefärbt; bei der Reduktion nimmt es aber eine schwarze Farbe an, weil ziemlich viel Eisen zugegen ist. Die Reduktion führt man zweckmäßig in dem von dem einen von uns und W. REMMLER konstruierten Sulfurierungsapparate aus (*Ber. deutsch. chem. Ges.* XXVI, 1423). Bei der Reduktion erwies es sich als nötig, anhaltend genug und nicht zu schwach zu glühen, um sicher alles Eisen vom Thorium zu trennen, denn bei Anwendung zu geringer Hitzegrade bleibt etwas Eisen bei dem Thorium zurück. Nach vollendeter Reduktion läßt man im Wasserstoffstrome erkalten, worauf man den schwarzen Glührückstand aus dem Reduktionsapparate direkt in verdünnte, einige Tropfen Salpetersäure enthaltende Salzsäure (1 : 3) schüttet und danach auf dem Wasserbade hinreichend lange erwärmt. Nimmt man verdünntere Salzsäure, als die angegebene, so gelangt etwas Thonerde infolge feinerer Zerteilungen in das Filtrat. Außer dem Eisen gehen bei dieser Salzsäurebehandlung die in dem Gemische gleichzeitig vorhandenen Ceriterden in Lösung. Die ungelöst zurückbleibende Thonerde war noch

¹ Das Gesagte bezieht sich stets auf 5—6 g Orangit oder Thorit; größere Mengen des Minerals auf einmal in Arbeit zu nehmen, ist nicht empfehlenswert.

Mitteilungen über Thorium-Verbindungen.

Vorläufige Mitteilung.

Von

P. JANNASCH, JAMES LOCKE und JOSEPH LESINSKY.

1. Darstellung von Thorium-Oxalat.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Thorium-Verbindungen dienten uns Krystalle und gröbere Bruchstücke des Orangits und Thorits von Brevig und Arendal.

Die Methoden, welche gewöhnlich in der Litteratur angegeben sind, um aus obigen seltenen Mineralien reine Thorerde zu erhalten, fanden wir wenig zuverlässig für die sichere Darstellung wirklich reiner Verbindungen und deshalb auch weniger geeignet für deren Darstellung in etwas größerem Maßstabe. Unsere erste Aufgabe mußte es also sein, eine für die absolute Reinheit der Präparate Bürgschaft gewährende Darstellungsmethode auszuarbeiten. Nach zahlreichen Versuchen in dieser Richtung geben wir gegenwärtig dem folgenden Verfahren vor allen anderen den Vorzug.

Der fein gepulverte Orangit oder Thorit wird zunächst unter gutem Umrühren mit konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure behandelt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, eine Operation, welche zur Erreichung einer recht vollständigen Aufschließung des Minerals 3—4 mal zu wiederholen ist. Die rückständige Masse trocknet man eine halbe Stunde bei 110°, befeuchtet dieselbe sodann mit wenig konzentrierter Salzsäure, fügt eine hinreichende Menge Wasser hinzu, erwärmt sie noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und filtriert schließlich von der abgeschiedenen Kieselsäure ab. Die ersten Unbequemlichkeiten bereitete uns die nunmehr vorzunehmende Schwefelwasserstoff-Fällung des salzsauren Filtrats zur Entfernung kleiner Mengen von Zinn und Blei, welches Sulfidgemisch trotz mehrfacher Abänderung in der Ausfällungsart regelmäßig trübe durchfiltrierte. Als wir aber das salzsaure Kieselsäurefiltrat mit verdünntem Ammoniak schwach alkalisch machten, wobei eine dicke klumpige Masse entsteht, hierauf

2. Darstellung des Thoriumbromids.

Das von uns gewonnene reine Thoriumoxalat wurde fein gepulvert, durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale vollständig zersetzt und darauf in viel kaltem Wasser gelöst, wobei mitunter die Lösung durch geringe, in der Flüssigkeit suspendierte Kohlepartikelchen dunkel erscheint. Diese Lösung filtriert man, kocht und fällt nun das Thorium als Hydroxyd mit überschüssigem Ammoniak. Ist der erhaltene Niederschlag noch bräunlich gefärbt, so löst man denselben wiederum in verdünnter heißer Schwefelsäure (auf dem Trichter), verdünnt mit viel Wasser und fällt die kochende Lösung von neuem mit Ammoniak. Durch entsprechende Wiederholungen der ganzen Operation gelangt man am Ende zu einem tadellos weissen Präparat. Dieses Hydroxyd wird jetzt vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis aufgefangene Proben des Filtrats beim Verdampfen keine Rückstände mehr liefern und auf Baryumchlorid nicht mehr reagieren; um diesen Punkt der Reinheit zu erreichen, bedarf es wenigstens eines 40- bis 50maligen Auswaschens. Ein solches reines Hydroxyd wurde nun in aus chlorfreiem Brom bereiteter und mehrmals destillierter Bromwasserstoffsäure unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gelöst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedickt, der Rückstand von neuem in Wasser aufgenommen und die klare konzentrierte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Auf diese Weise erhielten wir vollkommene und schöne Krystallisationen von Prismen oder feineren Nadeln. Die Lösungen krystallisieren bis auf den letzten Tropfen und liefern keinerlei amorphe Produkte oder gummiartige Massen, in welchen Formen frühere Forscher das Thoriumbromid beobachteten. Das krystallisierte Thoriumbromid ist absolut löslich in Wasser und zerfließt rasch beim Liegen an der feuchten Luft; es ist schwach rötlich gefärbt. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich die Verbindung unter Ausstossung von Bromwasserstoffsäure. Wir haben eine zuerst im Vacuum über Schwefelsäure ausgeschiedene und schliesslich im Chlorcalcium-Exsiccator vollkommen getrocknete Krystallisation analysiert. Die aus zwei vollständigen Analysen erzielten Resultate führen annähernd zu der Formel $\text{ThBr}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Wir kommen aber erst später näher auf diese Bestimmungen zurück, da wir zu denselben kein durch Umkrystallisierung gereinigtes Präparat zu nehmen in der Lage uns befanden was bei den uns vorläufig zur Verfügung stehenden kleineren Mengen im Sommer nicht wohl möglich war. Wir beabsichtigen daher, da

gelblich gefärbt und setzte sich schnell in der Flüssigkeit zu Boden. Sie wurde abfiltriert und mit der verdünnten Salzsäure 1 : 3 ausgewaschen. Nur mit Wasser behandelt, löst sich diese Verbindung unter Bildung einer rötlichgelb opalisierenden Flüssigkeit vollständig auf.¹ Der so gewonnene, unlösliche, noch salzsaure Rückstand wurde nun getrocknet, geglüht, sehr fein gepulvert und in 2—3 Portionen mit der zehnfachen Menge Natriumhydrosulfat² im Platintiegel genügend lange geschmolzen, die weiße, erkaltete Schmelze genügend gepulvert, in 250 ccm kaltem Wasser gelöst, bis zum Kochen erwärmt und schliesslich mit einer konzentrierten heißen Lösung von Ammonoxalat in grösserem Überschuss versetzt.³ Zuerst fällt ein dicker Niederschlag aus, welcher durch das überschüssige Reagens leicht wieder in Lösung geht. Ein etwa hier ungelöst verbleibender körniger Niederschlag besteht aus Ceriterde-Oxalaten, welche noch in Spuren vorhanden sein können, wovon dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert wird.⁴ Das klare Filtrat wurde nun in der Kochhitze mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich ein völlig rein weisser, beim Erwärmen auf dem Wasserbade schnell zu Boden sinkender Niederschlag bildet. Das so gewonnene Thoriumoxalat läuft beim Filtrieren etwas trübe durch das Filter. Am besten fällt man die kochende Lösung mit ebenfalls kochender konzentrierter ~~Salzsäure~~ ~~Wasserbade~~ und erwärmt schliesslich noch zwei Stunden auf dem ~~Wasserbade~~. Jetzt lässt sich das Oxalat recht gut abfiltrieren und auswaschen, allein ganz geringe Teilchen gehen bei jedem Waschen immerhin noch durch die Filterporen. Nach dem vollständigen Auswaschen trocknet man den Niederschlag bei 100°. Dieses Oxalat erwies sich uns als sehr rein. Es besaß schneeweiße Farbe und lieferte beim Glühen eine ungefärbte Thorerde. Wir haben nach obiger Methode 45 g Thoriumoxalat dargestellt; 5—6 g Orangit oder Thorit lieferten durchschnittlich die gleiche Menge an Thorium-Oxalat.

¹ Cfr. CLEVE in *Bull. soc. chim.* [2] XXI, 116.

² Die Anwendung von Kaliumhydrosulfat ist hier ausgeschlossen infolge der Schwerlöslichkeit des entstehenden Thorium-Kalium-Sulfats. Gegenüber ersterer Schmelze besitzt die Natriumhydrosulfat-Schmelze überhaupt die grossen Vorzüge ihrer schnellen Löslichkeit in kaltem Wasser.

³ Cfr. BUNSENS Methode zur Gewinnung von Thorerde in GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, II. Abt., 1033 (*Pogg. Ann.* 155, 375).

⁴ Beim Glühen auf dem Platinblech hinterlässt dieser Niederschlag ein dunkelbraunrotes Pulver, welches von Salzsäure leicht aufgelöst wird, indem sich die Flüssigkeit dabei vorübergehend intensiv rothgelb färbt.

2. Darstellung des Thoriumbromids.

Das von uns gewonnene reine Thoriumoxalat wurde fein gepulvert, durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale vollständig zersetzt und darauf in viel kaltem Wasser gelöst, wobei mitunter die Lösung durch geringe, in der Flüssigkeit suspendierte Kohlepartikelchen dunkel erscheint. Diese Lösung filtriert man, kocht und fällt nun das Thorium als Hydroxyd mit überschüssigem Ammoniak. Ist der erhaltene Niederschlag noch bräunlich gefärbt, so löst man denselben wiederum in verdünnter heißer Schwefelsäure (auf dem Trichter), verdünnt mit viel Wasser und fällt die kochende Lösung von neuem mit Ammoniak. Durch entsprechende Wiederholungen der ganzen Operation gelangt man am Ende zu einem tadellos weissen Präparat. Dieses Hydroxyd wird jetzt vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis aufgefangene Proben des Filtrats beim Verdampfen keine Rückstände mehr liefern und auf Baryumchlorid nicht mehr reagieren; um diesen Punkt der Reinheit zu erreichen, bedarf es wenigstens eines 40- bis 50maligen Auswaschens. Ein solches reines Hydroxyd wurde nun in aus chlorfreiem Brom bereiteter und mehrmals destillierter Bromwasserstoffsäure unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses gelöst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedickt, der Rückstand von neuem in Wasser aufgenommen und die klare konzentrierte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Auf diese Weise erhielten wir vollkommene und schöne Krystallisationen von Prismen oder feineren Nadeln. Die Lösungen krystallisieren bis auf den letzten Tropfen und liefern keinerlei amorphe Produkte oder gummiartige Massen, in welchen Formen frühere Forscher das Thoriumbromid beobachteten. Das krystallisierte Thoriumbromid ist absolut löslich in Wasser und zerfließt rasch beim Liegen an der feuchten Luft; es ist schwach rötlich gefärbt. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich die Verbindung unter Ausstossung von Bromwasserstoffsäure. Wir haben eine zuerst im Vacuum über Schwefelsäure ausgeschiedene und schliesslich im Chlorcalcium-Exsiccator vollkommen getrocknete Krystallisation analysiert. Die aus zwei vollständigen Analysen erzielten Resultate führen annähernd zu der Formel $\text{ThBr}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Wir kommen aber erst später näher auf diese Bestimmungen zurück, da wir zu denselben kein durch Umkrystallisierung gereinigtes Präparat zu nehmen in der Lage uns befanden, was bei den uns vorläufig zur Verfügung stehenden kleineren Mengen im Sommer nicht wohl möglich war. Wir beabsichtigen daher, das

Thoriumbromid in noch größerem Maßstabe darzustellen, und hoffen, unter Zuhilfenahme günstiger Winterkälte unseren Zweck alsdann besser zu erreichen.

Das aus Thoriumhydroxyd und reinsten Jodwasserstoffsäure von uns hergestellte Thoriumjodid krystallisiert noch besser als das Bromid, entweder in isolierten größeren Prismen oder in langstrahligen Massen; es ist aber noch löslicher und zerfließlicher, als das Bromid, so daß wir vorläufig ebenfalls auf eine genaue Analyse der Verbindung verzichten mußten. Beim Erhitzen zersetzt sich das Jodid leicht unter Verlust von Jodwasserstoffsäure.

Unsere Arbeiten über Derivate des Thoriums werden fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1893.

durch Vermischen einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.3973¹ mit flüssigem Stickstoffperoxyd hergestellt. Sie war grün gefärbt, besaß das spezifische Gewicht 1.40594, enthielt 61.85% HNO_3 und 4.07% als N_2O_4 berechneter, niederer Oxydationsstufen des Stickstoffes.

Die mutmaßliche Zusammensetzung derselben, gestützt auf die l. c. begründete Theorie, wäre: Salpetersäure + Wasser + N_2O_3 + N_2O_4 . Diese Lösung wurde auf folgende Weise untersucht. Ein absolut reiner Kohlensäurestrom (auch vom Sauerstoff befreit) passierte bei gewöhnlicher Temperatur die gefärbte Säure, trat von hier, mit Stickoxyden belastet, in eine mit Bimsteinstücken ausgefüllte, $\frac{1}{2}$ m lange Röhre, sodann in drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und schliesslich in eine mit angesäuerter $\frac{1}{2}$ normal Chamäleon gefüllte Zehnkugelabsorptionsröhre. Die durch den Kohlensäurestrom entführten Gase konnten aus Stickoxyden und Salpetersäuredämpfen bestehen. Beim Hineintreten der Gase in die Schwefelsäure findet dann folgendes statt: NO_2 wird absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; Stickoxyd, wenn NO_2 zugegen ist, wird absorbiert, indem es mit NO_2 und SO_4H_2 Nitrosylschwefelsäure liefert. N_2O_3 giebt ebenfalls Nitrosylschwefelsäure. Ist ein Überschuss an Stickoxyd vorhanden, so muß die Analyse der erhaltenen Nitrosen das Verhältnis des Gesamtstickstoffes zum Salpetrigsäurestickstoff zu gleich 1 ermitteln, und das vorgelegte Kaliumpermanganat muß Anzeichen einer Reduktion zeigen. Ist Stickoxyd nicht in solcher Menge vorhanden, daß es sämtliche Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure verwandeln kann, so wird das erwähnte Verhältnis der beiden Stickstoffzahlen grösser als 1 sein. Die Analyse der gebildeten Nitrose giebt also ein qualitatives Bild über die Zusammensetzung der gefärbten Säure nur in dem Falle, wenn kein überschüssiges NO^2 nachgewiesen wurde und im Falle das oben genannte Verhältnis grösser als 1 ist.

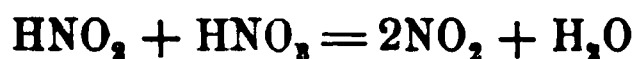
Die Untersuchung lehrte nun, daß thatsächlich das Kaliumpermanganat (nach der bekannten Methode untersucht) keine Reduktion zu erleiden hatte, und daß das Verhältnis des Gesamt- zum Salpetersäurestickstoff der gebildeten Nitrose gleich 1.324 war. Letztere Zahl enthält bereits eine Korrektur, die sich auf die Flüchtigkeit

¹ L. c. irrtümlich angegeben 1.3146.

² Das Stickoxyd rührt von der spontanen Zusetzung der salpetrigen Säure (HNO_2) her.

Charakter des Wassers eingebüßt, sie wären mit der Salpetersäure chemisch verbunden und dadurch verhindert, mit dem zugesetzten Stickstoffperoxyd zu reagieren. Zweitens könnte der Grund für die obige Erscheinung darin gesucht werden, daß Stickstoffperoxyd mit der Salpetersäure in chemische Aktion tritt und dadurch von den zersetzenden Einflüssen des Wassers geschützt wird. Letztere Hypothese wurde als die zutreffende anerkannt,¹ weil bis jetzt nicht bewiesen wurde, daß überhaupt Hydrate der Salpetersäure existieren, weil die elektrolytische Dissoziationstheorie von Tag zu Tag an Bedeutung und Wahrscheinlichkeit gewinnt, und schliesslich, weil zwei vollständig verschiedene physikalische Methoden die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese erbracht haben.¹

Unterdessen haben sich auch andere Chemiker mit ähnlichen Fragen beschäftigt. So hat MONTEMARTINI³ eine Grenze für die Existenzfähigkeit des Stickstoffperoxyds in verdünnter Salpetersäure zu bestimmen gesucht und ermittelte sie zu 30% HNO₃. Mithin wird behauptet, daß eine Säure, welche 70% Wasser enthält, auf das Stickstoffperoxyd nicht zersetzend im Sinne der Bildung von salpetriger Säure wirken kann, und daß salpetrige Säure in Säuren, welche über 30% HNO₃ enthalten, ausschliesslich im Sinne der Gleichung:



zersetzt wird.

Dieses Ergebnis war äusserst auffallend. Wäre es richtig, so käme der vermuteten Verbindung zwischen N₂O₄ und HNO₃ eine erstaunliche Beständigkeit zu. Indessen nach einiger Überlegung zeigte es sich sofort, daß das Ergebnis des MONTEMARTINISCHEN Versuches vollkommen illusorisch war,⁴ da die von ihm angewandte Untersuchungsmethode auf einer falschen Voraussetzung basierte. Näher auf diese Angelegenheit hier nochmals einzugehen, ist nicht unsere Absicht, wir wollen vielmehr durch direkte Versuche zeigen, daß sogar Säuren, die über 60% Salpetersäure enthalten, salpetrige Säuren neben Untersalpetersäure enthalten können.

Wir bedienten uns einer Säure, welche von LUNGE und MARCHLEWSKI⁴ zum Studium des Einflusses der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure benutzt wurde. Dieselbe wurde

¹ L. c. 377. —

³ *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, I, 63—67.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, Heft 11. —

durch Vermischen einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.3973¹ mit flüssigem Stickstoffperoxyd hergestellt. Sie war grün gefärbt, besaß das spezifische Gewicht 1.40594, enthielt 61.85% HNO_3 und 4.07% als N_2O_4 berechneter, niederer Oxydationsstufen des Stickstoffes.

Die mutmaßliche Zusammensetzung derselben, gestützt auf die l. c. begründete Theorie, wäre: Salpetersäure + Wasser + N_2O_3 + N_2O_4 . Diese Lösung wurde auf folgende Weise untersucht. Ein absolut reiner Kohlensäurestrom (auch vom Sauerstoff befreit) passierte bei gewöhnlicher Temperatur die gefärbte Säure, trat von hier, mit Stickoxyden belastet, in eine mit Bimsteinstücken ausgefüllte, $\frac{1}{2}$ m lange Röhre, sodann in drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und schliesslich in eine mit angesäuerter $\frac{1}{2}$ normal Chamäleon gefüllte Zehnkugelabsorptionsröhre. Die durch den Kohlensäurestrom entführten Gase konnten aus Stickoxyden und Salpetersäuredämpfen bestehen. Beim Hineintreten der Gase in die Schwefelsäure findet dann folgendes statt: NO_2 wird absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; Stickoxyd, wenn NO_2 zugegen ist, wird absorbiert, indem es mit NO_2 und SO_4H_2 Nitrosylschwefelsäure liefert. N_2O_3 giebt ebenfalls Nitrosylschwefelsäure. Ist ein Überschuss an Stickoxyd vorhanden, so muß die Analyse der erhaltenen Nitrosen das Verhältnis des Gesamtstickstoffes zum Salpetrigsäurestickstoff zu gleich 1 ermitteln, und das vorgelegte Kaliumpermanganat muß Anzeichen einer Reduktion zeigen. Ist Stickoxyd nicht in solcher Menge vorhanden, daß es sämtliche Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure verwandeln kann, so wird das erwähnte Verhältnis der beiden Stickstoffzahlen grösser als 1 sein. Die Analyse der gebildeten Nitrose giebt also ein qualitatives Bild über die Zusammensetzung der gefärbten Säure nur in dem Falle, wenn kein überschüssiges NO^2 nachgewiesen wurde und im Falle das oben genannte Verhältnis grösser als 1 ist.

Die Untersuchung lehrte nun, daß thatsächlich das Kaliumpermanganat (nach der bekannten Methode untersucht) keine Reduktion zu erleiden hatte, und daß das Verhältnis des Gesamt- zum Salpetersäurestickstoff der gebildeten Nitrose gleich 1.324 war. Letztere Zahl enthält bereits eine Korrektur, die sich auf die Flüchtigkeit

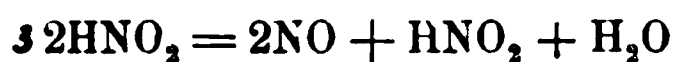
¹ L. c. irrtümlich angegeben 1.3146.

² Das Stickoxyd rührt von der spontanen Zusetzung der salpetrigen Säure (HNO_2) her.

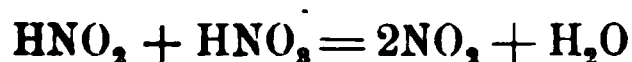
der Salpetersäure bezieht und die in identischen Versuchsbedingungen durch Anwendung der ursprünglichen, nicht gefärbten Salpetersäure ermittelt wurde.¹

Das Ergebnis des Versuches ist unzweideutig; die grüne Säure der eben erwähnten Konzentration enthält neben Untersalpetersäure auch salpetrige Säure; enthielte sie nur N_2O_4 neben HNO_3 und H_2O , so müßte das Stickstoffverhältnis gleich 2 sein. Wir haben übrigens obiges Ergebnis dadurch erhärtet, daß wir die aus der gefärbten Säure austretenden Gase nicht sogleich in die mit Schwefelsäure angefüllten Flaschen eintreten ließen, sondern zuvor in einem 2-Liter-Kolben der Einwirkung eines Luftstromes aussetzten und dann erst die Absorptionsapparate passieren ließen. Dadurch wurde es ermöglicht, daß das Stickoxyd, herrührend von der spontanen Zersetzung der salpetrigen Säure (HNO_2), sowie auch dasjenige, welches bei der teilweisen Dissoziation des Stickstofftrioxyds entsteht, oxydiert wurde. Die Analyse der Nitrosen konnte und mußte jetzt erst ein Stickstoffverhältnis, welches sich an die Zahl 2 nähert, erweisen. In der That fanden wir das genannte Verhältnis gleich 1.882; daß es nicht $= 2$ war, erklärt sich entweder dadurch, daß die Mischung der Gase mit der Luft eine ungenügende war, oder daß ein Teil des Stickstofftrioxyds nicht dissoziiert in den Gasen vorlag.

Damit wäre, wie wir glauben, zur Genüge dargethan, daß eine 30%ige Salpetersäure durchaus nicht als Grenze angesehen werden kann, unterhalb welcher die Spaltung der salpetrigen Säure nach der Gleichung:



und oberhalb welcher diese Spaltung gemäß der Gleichung:



verläuft. Das Verhalten der salpetrigen Säure zur Salpetersäure ist durchaus nicht durch Feststellung einer einzigen Grenze zu charakterisieren. Es existieren Säuren, die neben N_2O_3 auch NO_2 enthalten; man hat nicht mit 2 typischen Gleichgewichtszuständen zu rechnen, sondern mit 3, zwischen welchen eine Unmenge von Zwischenstadien anzunehmen ist. Der Übergang des einen Stadiums in das andere ist ganz kontinuierlich; rapide Sprünge giebt es auch in diesem Gebiete der Gleichgewichtszustände nicht. Das Wasser, abgesehen von den thermischen Einflüssen, spielt hier eine analoge Rolle, wie der Druck bei Dissoziationerscheinungen mit der einen

¹ Vergl. *Zeitschr. anorg. Chem.* 1, 376.

Kupfers von Professor THEODORE W. RICHARDS. Diese Arbeit ist in extenso in Deutschland in der Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 1 (1892) abgedruckt worden, und die Ergebnisse sind als thatsächlich endgültige von OSTWALD,¹ der als Autorität über Atomgewichte angesehen wird, angenommen worden. Ich will gerne hinzufügen, daß ich die höchste Achtung vor der analytischen Geschicklichkeit des Herrn RICHARDS habe, der dieser Arbeit vier Jahre seiner Zeit in dem am besten für wissenschaftliche Chemie eingerichteten Laboratorium Amerikas geopfert hat.

Wenn ich dennoch gezwungen bin, zu erklären, daß die Ergebnisse des Herrn RICHARDS ohne bleibenden Wert für die exakte Chemie sind, da sie um fast ein fünftel Prozent fehlerhaft; daß ferner die ganze Untersuchung eigentlich überflüssig war, da eine ebenso annähernde Bestimmung schon bekannt war, ehe diese Arbeit veröffentlicht wurde; und daß endlich die einzigen beiden wirklich zuverlässigen Zahlenwerte, welche seine mühevollen Untersuchung ergaben, von ihm als solche nicht erkannt, sondern mit vieler Arbeit und einem großen Aufwand von chemischem Scharfsinn von ihm selbst aus seiner Arbeit entfernt wurden; wenn ich gezwungen bin, diese Erklärungen zu geben, so werde ich ebenso ausdrücklich darauf bestehen, daß diese Fehler nicht dem ausgezeichneten Chemiker persönlich zur Last zu legen sind, sondern der Schule, der er angehört.

Um den Umfang dieses Aufsatzes möglichst zu beschränken, wird es nötig sein, erst das Atomgewicht des Kupfers direkt zu bestimmen; danach können wir den kritischen Teil sehr kurz halten.

Das elektrolytische Verhältnis $2\text{Ag} : \text{Cu}$ ist 3.402, wenn wir vorläufig 63.5 als Atomgewicht des Kupfers annehmen und $\text{Ag} = 108$ als Normalwert setzen. Für 63 und 64 wäre das obige Verhältnis 3.375 und 3.438.

Nun haben die Bestimmungen von SHAW (1886) 3.400 ergeben; Lord RAYLEIGH fand 3.404 bis 3.408 und GRAY 3.401. Diese Werte sind fast identisch mit dem obigen für $\text{Cu} = 63.5$; dies ist daher annähernd der gesuchte Wert. Es erübrigt noch, die kleine Abweichung zu bestimmen, welche das wahre Atomgewicht von diesem Näherungswerte unterscheidet, oder zu beweisen, daß diese Abweichung Null ist.²

RICHARDS giebt $\text{Cu} = 63.61$ als den Mittelwert seiner sämtlichen elf Reihen, Sauerstoff zu 16 angenommen. Dieser Mittelwert wird

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 383; (1892). — ² *Compt. rend.* 116, 697; (1893).

Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichtes des Kupfers.

Von

Dr. GUSTAVUS HINRICHS.

Die exakte Chemie befindet sich meiner Ansicht nach gegenwärtig in einem eigentümlichen Zustande, namentlich derjenige Teil derselben, welcher sich mit der Bestimmung der Atomgewichte der chemischen Elemente befaßt. Bei oberflächlicher Betrachtung scheint diese Richtung sich in einem sehr blühenden Zustande zu befinden; die Zahl der Bestimmungen war nie größer, der Raum, welcher diesem Zweige in chemischen Zeitschriften angewiesen wird, war nie umfangreicher, und die Ergebnisse werden mit erstaunlicher Genauigkeit angegeben und oft durch Rechnungsmethoden erlangt, die man früher fast nur in der Astronomie antraf.

Unter solchen Verhältnissen ist es außerordentlich unangenehm, auf eine Reihe von Thatsachen hinweisen zu müssen, welche beweisen, daß dieser glänzende Zustand zum Teil auf Täuschung beruht; auch mag es schwierig sein, für diese Thatsachen Gehör zu finden. Es werden die Arbeiten von STAS allgemein in ruhmvoller Weise anerkannt, und doch ist hierbei meiner Ansicht nach in bestimmten Fällen mathematische und chemische Kritik vernachlässigt.

Wie sehr auch manche Chemiker der Gegenwart sich sträuben, die Arbeit ihres Meisters mit kritischem Blicke zu betrachten, so darf ich doch vielleicht darauf rechnen, daß sie wenigstens die Arbeit eines Schülers von STAS mit mir kritisch untersuchen werden. Damit diese Untersuchung dem jetzigen chemischen Publikum möglichst nahe liege, wählen wir eine bekannte Arbeit, welche kürzlich von einem amerikanischen Chemiker nach den allgemeinen Methoden von STAS ausgeführt ist — mit der einzigen Ausnahme, daß er eine der berühmtesten und verderblichsten Eigentümlichkeiten des STASSchen Verfahrens — das Arbeiten mit großen Mengen — nicht befolgt hat.

Auf dem so begrenzten Felde kann gewiß keine angemessenere Wahl getroffen werden, als die Bestimmung des Atomgewichtes des

wenn die Ungewissheit der Mittelwerte die Hälfte des Gesamtwertes beträgt. Mit anderen Worten: die Arbeit RICHARDS hat das Atomgewicht nicht auf 63.6 festgestellt.

Eine sorgfältige Durchmusterung der Methoden, welche von RICHARDS angewandt wurden, zwingt mich, noch vier von ihm selbst nicht verworfene Reihen beiseite zu setzen, weil die angewandten Methoden keine exakten Resultate geben können. Von den elf Methoden bleibt also nur eine einzige: die Elektrolyse und die Dissoziation des blauen Vitriols. Von solchen Bestimmungen hat RICHARDS drei vorzügliche Reihen ausgeführt. Seine Ergebnisse, auf 100000 Gewichtseinheiten bezogen, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

	I	II	III
Seite der <i>Zeitschr. anorg. Chem.</i> 1	162	163	171
Kupfer, gefunden	25 455	25 450	25 448
Wasser, gefunden	35 958	36 067	36 067
Bei der Temperatur C. ^o	250	360	370

Professor RICHARDS hat auch die Schwefelsäure bestimmt, welche nach der Elektrolyse vorhanden ist; es entspricht dieses den Vorstellungen von STAS. Es wird die berühmte vollständige Analyse verlangt, und die Präzisionsbedingungen werden hierbei aufgeopfert. RICHARDS wendet zu diesem Zwecke eine volumetrische Methode an, gebraucht zwei Indikatoren, reines kohlensaures Natron und erfordert also auch die Kenntnis der wirklichen Atomgewichte des Kohlenstoffes und des Natriums. Solche verwickelten Prozesse müssen in den geschickten Händen eines RICHARDS recht gut untereinander stimmende Resultate ergeben, — aber die gänzliche Unkenntnis der vielen residuellen Fehler machen das Endresultat wertlos für die exakte Chemie.

Eben hier ist es auch, wo Herr RICHARDS sich ganz in dem Labyrinth verliert. Indem er die gefundenen Mengen summiert, bleibt ihm ein Verlust von 5 auf 10 000 Gewichtsteile; d. h. auf je 2 g blauen Vitriol ist 1 mg nicht wiedergefunden worden — ein für die exakte Chemie sehr bedeutender Fehler.

Da Herr RICHARDS nicht zu wissen scheint, daß in der exakten Chemie zur Bestimmung der Atomgewichte volumetrische Methoden überhaupt nicht Platz haben können, glaubt er, seine Schwefelsäurebestimmung sei genau; von der Genauigkeit der Kupferbestimmung ist er mit Recht überzeugt; daher schließt er, daß der Fehler in der Bestimmung der Krystallwassers steckt. Er steigert nun die

natürlich von mehreren der benutzten STASSCHEN, meiner Ansicht nach nicht richtigen Atomgewichte beeinflusst; da diese aber in den verschiedenen Reihen nicht dieselben sind, so ist es nicht thunlich, das allgemeine Mittel vom Einflusse dieser Fehler zu befreien. Ein Teil der Abweichungen der verschiedenen Mittel muß jedoch diesen Fehlern zugeschrieben werden; die Mittel gehen von 63.593 bis 63.641, variieren also um 0.048, wofür wir 0.05 setzen.

Professor RICHARDS verwirft nun zunächst sechs von seinen elf Reihen, und verringert dadurch diese Variation der bleibenden fünf Reihen auf 0.008, wofür wir 0.01 setzen; das in dieser Weise ausgewählte Mittel ist 63.604. Diese Verwerfung der Mehrzahl der Reihen kann doch wohl nur als stillschweigendes Zugeständnis aufgefaßt werden, daß diese Reihen nach Methoden erhalten wurden, welche keine genauen Resultate liefern können. Diese schließliche Auswahl der am besten übereinstimmenden Resultate wird von der STASSCHEN Schule der Gegenwart ganz allgemein geübt. VAN DER PLAATS schließt in dieser Weise ganz nach seinem eigenen Gutdünken vollständige Reihen STASSCHER Bestimmungen aus.¹ Das grösste Beispiel dieser Art findet man in der soeben erschienenen Thermodynamik von VAN LAAR. (S. 8) Nachdem er die Ergebnisse der verschiedenen Chemiker angeführt — und er scheint die Versuche von LEDUC und Lord RAYLEIGH als wirkliche Atomgewichtsbestimmungen zu betrachten — sagt er einfach: „Nimmt man den Wert unter a), welcher gewifs zu niedrig, und die Werte unter d) und e), welche gewifs zu hoch sind, aus, so bekommt man als Mittel der Werte unter b) und c) 15.881, somit gerade den MORLEYschen Wert.“ — Diese Arbeit wird in einer Vorrede von VAN'T HOFF sehr gelobt und ist auch von OSTWALD empfohlen worden. — Die eigentümliche Auswahl, welche RICHARDS unter seinen Bestimmungen trifft, ist also ganz im Geiste jener Schule, und es wäre ungerecht, den einzelnen dafür zu tadeln.

Wir müssen zunächst untersuchen, ob das RICHARDSSCHE Mittel 63.61 — oder sagen wir lieber 63.6 — das wahre Atomgewicht des Kupfers ist. In dem Falle wäre die Deviation 0.10 von 63.5. Aber die Bestimmungen des Herrn RICHARDS zeigen thatsächlich Mittelwerte, welche um 0.05 differieren, und dies ist genau die Hälfte der Grösse, die zu bestimmen ist. Kein Mann der Wissenschaft wird behaupten wollen, daß eine Grösse genau bestimmt sei,

¹ *Ann. Chim.* 7, 512; (1886.)

wenn die Ungewissheit der Mittelwerte die Hälfte des Gesamtwertes beträgt. Mit anderen Worten: die Arbeit RICHARDS hat das Atomgewicht nicht auf 63.6 festgestellt.

Eine sorgfältige Durchmusterung der Methoden, welche von RICHARDS angewandt wurden, zwingt mich, noch vier von ihm selbst nicht verworfene Reihen beiseite zu setzen, weil die angewandten Methoden keine exakten Resultate geben können. Von den elf Methoden bleibt also nur eine einzige: die Elektrolyse und die Dissoziation des blauen Vitriols. Von solchen Bestimmungen hat RICHARDS drei vorzügliche Reihen ausgeführt. Seine Ergebnisse, auf 100 000 Gewichtseinheiten bezogen, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

	I	II	III
Seite der <i>Zeitschr. anorg. Chem.</i> 1	162	163	171
Kupfer, gefunden	25 455	25 450	25 448
Wasser, gefunden	35 958	36 067	36 067
Bei der Temperatur C. ^o	250	360	370

Professor RICHARDS hat auch die Schwefelsäure bestimmt, welche nach der Elektrolyse vorhanden ist; es entspricht dieses den Vorstellungen von STAS. Es wird die berühmte vollständige Analyse verlangt, und die Präzisionsbedingungen werden hierbei aufgeopfert. RICHARDS wendet zu diesem Zwecke eine volumetrische Methode an, gebraucht zwei Indikatoren, reines kohlensaures Natron und erfordert also auch die Kenntnis der wirklichen Atomgewichte des Kohlenstoffes und des Natriums. Solche verwickelten Prozesse müssen in den geschickten Händen eines RICHARDS recht gut untereinander stimmende Resultate ergeben, — aber die gänzliche Unkenntnis der vielen residuellen Fehler machen das Endresultat wertlos für die exakte Chemie.

Eben hier ist es auch, wo Herr RICHARDS sich ganz in dem Labyrinth verliert. Indem er die gefundenen Mengen summiert, bleibt ihm ein Verlust von 5 auf 10 000 Gewichtsteile; d. h. auf je 2 g blauen Vitriol ist 1 mg nicht wiedergefunden worden — ein für die exakte Chemie sehr bedeutender Fehler.

Da Herr RICHARDS nicht zu wissen scheint, daß in der exakten Chemie zur Bestimmung der Atomgewichte volumetrische Methoden überhaupt nicht Platz haben können, glaubt er, seine Schwefelsäurebestimmung sei genau; von der Genauigkeit der Kupferbestimmung ist er mit Recht überzeugt; daher schließt er, daß der Fehler in der Bestimmung der Krystallwassers steckt. Er steigert nun die

Temperatur bis zur Dissoziation der Säure. Er geht bis zur Rotglut. Dadurch hat er jene Elastizität erlangt, welche STAS in seinem Niederschlage des Silberchlorids benutzte, welche Methode von RICHARDS selbst gebührend verurteilt worden ist in seiner „Bestimmung des Atomgewichtes des Baryums“.¹

Professor RICHARDS ist jedoch ein zu guter Chemiker, um das Unbefriedigende dieses Suchens nach mehr Wasser, als vorhanden ist, nicht zu empfinden. Er giebt zu, daß sein Beweis nicht sicher ist, meint aber, „es herrscht kein Zweifel über seine große Wahrscheinlichkeit“. (S. 179.) Diese klassische Phrase der STASSchen Schule sollte doch endlich abgethan sein.

Professor RICHARDS fügt hinzu: „Bei einer solchen Frage ist es schwer, zu sehen, wie entscheidendere Resultate hätten herbeigebracht werden können.“ Er gewahrt es nicht, daß er die genauesten und bestimmtesten Resultate besaß, ehe er, den Ideen von STAS folgend, auf die Jagd nach mehr Wasser ging. In dieser Weise warf er die einzig bedeutenden Ergebnisse seiner vierjährigen Arbeit fort.

Um diesen Fehler in der bündigsten Weise zu berichtigen, wollen wir die Atomgewichte $H = 1$ und $S = 32$ annehmen, wie wir sie durch unsere Grenzmethode bestimmt haben, und wollen auch $Cu = 63.5$ setzen; die Analyse wird dann bestimmen, wie groß die Abweichung dieses letzteren Atomgewichtes wirklich ist. Dadurch giebt die Formel $CuSO_4 + 5H_2O$ für 100 000 Gewichtsteile blauen Vitriols:

$$\text{Kupfer} = 25451; \text{Wasser} = 36072.$$

Man sieht sogleich, daß diese berechneten Werte praktisch identisch sind mit den von Professor RICHARDS gefundenen Werten, die oben angegeben wurden. Die Berichtigung, welche die gefundenen Werte benötigen, um die berechneten Werte zu erhalten, sind wiederum für 100 000 Gewichtsteile blauen Vitriols:

	I	II	III
Kupfer	— 4	+ 1	+ 3
Wasser bei 360°	—	+ 5	+ 5

Die genaue Übereinstimmung ist merkwürdig; der Fehler der Bestimmungen beträgt nur 1 mg auf 25 g, wenn wir 4 als den Mittelwert obiger Zahlen annehmen. Diese Bestimmungen von RICHARDS stellen sich daher in die Vorderreihe aller Atomgewichtsbestimmungen. Daß er nicht im stande war, dieses selbst zu sehen, und sich au

¹ *Zeitschr. anorg. Chem.* 3, 449 u. 450.

Über Cäsium-Kupferchloride.

Von

H. L. WELLS und L. C. DUPEE.¹

Als Fortsetzung der in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten über Doppelhalogenide haben wir uns mit den Cäsium-Kupferchloriden beschäftigt, welche bisher noch nicht untersucht worden sind. Das Resultat war die Auffindung von vier neuen Doppelsalzen, welche drei verschiedenen Klassen angehören. Die Schönheit der Krystalle, was Gröfse und Ausbildung anbelangt, sowie die unerwartet prächtigen Farben, die sie zum Teil zeigen, machte die Untersuchung zu einer besonders interessanten. Dafs die wasserfreien Salze gelb und rot gefärbt sind, ist vielleicht nicht besonders bemerkenswert, da ja das wasserfreie Kupferchlorid ebenfalls rotbraun ist; sehr überrascht waren wir jedoch, das wasserhaltige Salz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ braun gefärbt zu finden, entgegen der Erfahrung, dafs krystallwasserhaltige Kupferoxydsalze blau oder grün sind.

Allerdings ist diese Braunfärbung nicht ohne Analogie, denn MEYERHOFFER² hat eine granatrote Verbindung der Zusammensetzung $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, und SABATIER³ rotes Salz $\text{H}_2\text{CuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie ENGELS⁴ granatrote Verbindung $\text{HCuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ machen in dieser Beziehung ebenfalls Ausnahmen. In Verbindung hiermit mufs bemerkt werden, dafs Kupferchlorid mit einem Überschufs von Cäsiumchlorid eine hellgelbe Lösung giebt, wenn dieselbe heifs und konzentriert ist. Bekanntlich zeigen Lösungen von Kupferchlorid in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure dieselbe Gelbfärbung.

Wir geben eine Zusammenstellung der Formeln der zu beschreibenden Salze mit ihren Färbungen:

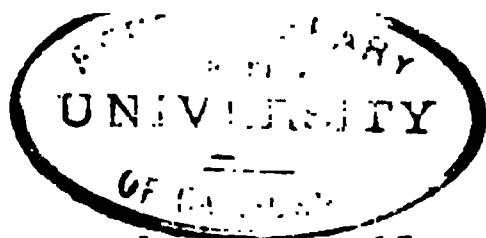
Cs_3CuCl_4 ,	glänzend gelb,
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	blaugrün,
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	braun,
CsCuCl_3 ,	granatro.

Die bisher beschriebenen Kupfer-Doppelhalogenide, welche Alkalimetalle und Ammonium enthalten, gehören zu zwei von den Typen, die wir bei der Untersuchung der Cäsium-Kupferchloride gefunden haben. Wir geben eine Zusammenstellung aller Salze, die

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER.

² *Monatsh. f. Chem.* **13**, 716. — ³ *Compt. rend.* **106**, 1724.

⁴ *Compt. rend.* **106**, 273.



wir in der Litteratur finden konnten. Vier von den Doppelfluoriden sind erst jüngst von HELMONT¹ beschrieben worden, das Lithium-Salz ist oben erwähnt worden, und die anderen Verbindungen finden sich in den üblichen Quellenbüchern.

Typus 2 : 1	Typus 1 : 1
$(\text{NH}_4)_3\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_3\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KCuCl_3
K_3CuF_4	$\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_3\text{CuF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{CuF}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
	KCuF_3
	RbCuF_3

Es ist bemerkenswert, daß diese Zusammenstellung Salze enthält, welche genau dreien von den Cäsiumverbindungen entsprechen, eine Übereinstimmung, welche besonders deutlich bei der Gruppe der Salze 2 : 1 mit 2 Mol. Wasser hervortritt.

Das Salz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ interessiert besonders dadurch, daß es augenscheinlich das einzige bekannte Doppelhalogenid eines Alkalimetalls mit einem zweiwertigen Metalle ist, welches nach dem Verhältnis 3 : 2 zusammengesetzt ist.

Die Cäsiumsalze wurden systematisch untersucht, indem man ausging von einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und hierzu 3 bis 5 g Kupferchlorid auf einmal hinzugab. Nach jeder Zugabe wurde eingedampft und das entstandene Produkt untersucht. Zu gleicher Zeit wurden andere Versuchsreihen angestellt, bei denen man umgekehrt von einer Lösung von 50 g Kupferchlorid ausging und Cäsiumchlorid zugab, im übrigen aber gerade so verfuhr, wie in dem anderen Falle. Dazu kam noch eine ganze Reihe anderer Versuche, bei denen manchmal mit Quantitäten Cäsiumchlorid bis zu 200 g gearbeitet wurde; eine Anzahl von Krystallisationen wurde auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure verschiedener Konzentration vorgenommen, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß wir kein Doppelsalz, welches in warmer Lösung oder bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, übersehen haben.

Die Salze waren so gut krystallisiert und in Form und Farbe so charakteristisch, daß es nicht schwierig war, für die Analyse reine Proben auszusuchen. Bei der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge wurden die üblichen Vorsichtsmaßregeln angewandt, die in den Arbeiten aus unserem Laboratorium des öfteren Erwähnung gefunden haben.

¹ Diese Zeitschr. 3, 115.

Bei der Analyse der Salze wurden Kupfer und Cäsium in derselben Probe bestimmt, das erstere als Sulfür, das letztere als normales Sulfat. Das Chlor wurde in einer getrennten Probe auf die übliche gewichtsanalytische Methode bestimmt.

Wasserfreies Cäsium-Kupferchlorid 2 : 1, Cs_2CuCl_4 .

Dieses Salz bildet prächtige, gelbe, orthorhombische Prismen, welche häufig eine Länge von mehreren Centimetern und eine Dicke von mehreren Millimetern erreichen. Die Krystalle waren häufig an einem Ende festgewachsen und parallel zu einander gruppiert, so daß sie flache Büschel bildeten. Ihre Bildung ging vor sich, wenn 50 g Cäsiumchlorid mit 5 bis 25 g Kupferchlorid zusammengebracht wurden. Das Salz läßt sich aus Wasser umkrystallisieren, wenn die Lösung so konzentriert genommen wird, daß sich schon beim Abkühlen Krystalle abscheiden. Aus verdünnteren Lösungen dagegen krystallisieren gewöhnlich ein oder auch beide wasserhaltigen Salze aus.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf verschiedene Proben, welche unter ziemlich abweichenden Bedingungen gewonnen worden waren.

		Gefunden			Berechnet für Cs_2CuCl_4
Cs	—	56.33	56.14	56.18	56.42
Cu	13.52	13.45	13.47	13.48	13.46
Cl	30.07	29.99	30.04	30.03	30.12
		99.77	99.65	99.69	100.00

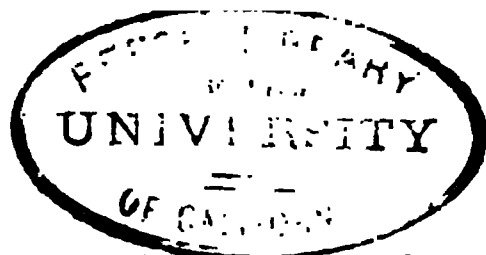
Wasserhaltiges Cäsium-Kupferchlorid 2 : 1, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz ist blaugrün gefärbt und giebt, der Luft ausgesetzt, sein Wasser sehr schnell ab, wobei die Farbe in hellgelb umschlägt. Es ist ein gut krystallisiertes, durchsichtiges Salz, dessen Form aber infolge seiner Unbeständigkeit nicht festgestellt werden konnte. Es ist schwer darzustellen, wenigstens bei Sommertemperaturen, wie sie im Verlaufe dieser Untersuchung herrschten, so daß es nur gelegentlich beobachtet werden konnte.

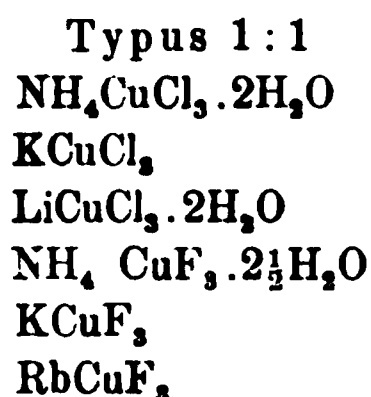
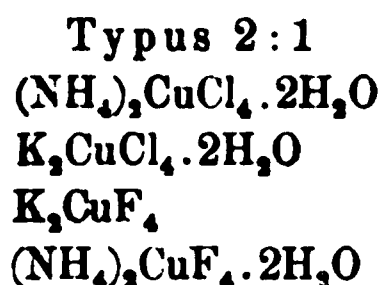
Die Verbindung bildet sich bei der freiwilligen Verdunstung von Lösungen, welche nahezu die theoretisch erforderlichen Mengen von Cäsium- und Kupferchlorid enthielten.

Eine Probe, welche schnell zwischen Filtrierpapier abgepresst wurde, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cäsium	51.28	52.40
Kupfer	12.53	12.50
Chlor	—	28.00
Wasser	7.20	7.10



wir in der Litteratur finden konnten. Vier von den Doppelfluoriden sind erst jüngst von HELMONT¹ beschrieben worden, das Lithium-Salz ist oben erwähnt worden, und die anderen Verbindungen finden sich in den üblichen Quellenbüchern.



Es ist bemerkenswert, daß diese Zusammenstellung Salze enthält, welche genau dreien von den Cäsiumverbindungen entsprechen, eine Übereinstimmung, welche besonders deutlich bei der Gruppe der Salze 2 : 1 mit 2 Mol. Wasser hervortritt.

Das Salz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ interessiert besonders dadurch, daß es augenscheinlich das einzige bekannte Doppelhalogenid eines Alkalimetalls mit einem zweiwertigen Metalle ist, welches nach dem Verhältnis 3 : 2 zusammengesetzt ist.

Die Cäsiumsalze wurden systematisch untersucht, indem man ausging von einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und hierzu 3 bis 5 g Kupferchlorid auf einmal hinzugab. Nach jeder Zugabe wurde eingedampft und das entstandene Produkt untersucht. Zu gleicher Zeit wurden andere Versuchsreihen angestellt, bei denen man umgekehrt von einer Lösung von 50 g Kupferchlorid ausging und Cäsiumchlorid zugab, im übrigen aber gerade so verfuhr, wie in dem anderen Falle. Dazu kam noch eine ganze Reihe anderer Versuche, bei denen manchmal mit Quantitäten Cäsiumchlorid bis zu 200 g gearbeitet wurde; eine Anzahl von Krystallisationen wurde auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure verschiedener Konzentration vorgenommen, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß wir kein Doppelsalz, welches in warmer Lösung oder bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, übersehen haben.

Die Salze waren so gut krystallisiert und in Form und Farbe so charakteristisch, daß es nicht schwierig war, für die Analyse reine Proben auszusuchen. Bei der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge wurden die üblichen Vorsichtsmaßregeln angewandt, die in den Arbeiten aus unserem Laboratorium des öfteren Erwähnung gefunden haben.

¹ Diese Zeitschr. 3, 115.

Über Cäsium-Kupferbromide.

Von

H. L. WELLS und P. T. WALDEN.¹

Wir haben eine systematische Untersuchung der Cäsium-Kupferbromide ausgeführt, bei der wir dieselbe Arbeitsweise einhielten, wie sie in der vorhergehenden Abhandlung bei der Beschreibung der entsprechenden Chloride dargelegt worden ist. Obgleich wir mit größter Gründlichkeit verfahren, konnten wir doch nur die zwei Salze Cs_2CuBr_4 und CsCuBr_3 darstellen.

Diese Salze entsprechen den beiden, den Kupfer-Doppelhalogeniden gemeinsamen Typen. Die Thatsache, daß keine wasserhaltigen Salze erhalten werden konnten, war einigermaßen unerwartet in Hinblick auf REMSENS² Erfahrungen bei gewissen Doppelhalogeniden, sowie in Rücksicht auf die Beobachtungen, die der eine von uns bei Gelegenheit des Studiums der Alkali-Bleihalogenide³ machte, daß nämlich die Tendenz, sich mit Wasser zu verbinden, mit dem Atomgewichte des Halogens zu wachsen scheint. Die Thatsache, daß wasserhaltige Doppelchloride von Cäsium und Kupfer existieren, während entsprechende Bromide nicht erhalten wurden, beweist, daß die genannte Gesetzmäßigkeit nicht in allen Fällen zutrifft.

Cäsium-Kupferbromid 2 : 1, Cs_2CuBr_4 .

Diese Verbindung bildet undurchsichtige, schwarze Krystalle mit grünlichem Ton; gepulvert ist sie schwarz. In Form und Ausbildung ähnelt sie dem entsprechenden Chlorid und krystallisiert, wie letzteres, orthorhombisch. Größere Prismen, gewöhnlich nicht über 5 bis 10 mm lang, die sich meist gruppenweise parallel angeordnet zeigten, beobachtete man, wenn ein Überschufs von Cäsiumbromid angewandt wurde; stieg dagegen die Menge des Kupferbromids, so erschienen kleine, kurze Krystalle.

Die Verbindung bildet sich bei Anwendung von 50 g Cäsiumbromid und 5 bis 70 g Kupferbromid. Die Bedingungen, unter

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER.

² *Amer. Chem. Journ.* 14, 88.

³ *Diese Zeitschr.* 4, 131.

Eine andere Probe, welche zu lange der Luft ausgesetzt worden war, gab 6.02 % Wasser; die entwässerte Verbindung gab folgende analytische Resultate:

	Gefunden	Berechnet
Cäsium	56.09	56.42
Kupfer	13.68	13.46

Cäsium-Kupferchlorid 3:2. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung wurde erhalten aus Lösungen, welche annähernd die theoretisch erforderlichen Mengen Cäsium- und Kupferchlorid enthielten. Sie bildet sich meist nur bei gewöhnlicher Temperatur, während, wenn die Lösung warm oder zu konzentriert ist, das eine oder beide wasserfreie Salze sich abscheiden. Das Salz krystallisiert in triklinen Krystallen, welche oft 1 oder 2 cm im Durchmesser haben. Die grossen Krystalle sind tief braun gefärbt, kleinere Krystalle und Bruchteile erscheinen viel heller, während das Salz im gepulverten Zustande ausgesprochen gelb ist. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, verliert jedoch, längere Zeit der Luft ausgesetzt, seinen Glanz. Bei 100° geht alles Wasser fort. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Proben getrennter Darstellungen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cäsium	—	49.36	48.96	49.23
Kupfer	15.68	15.90	15.74	15.67
Chlor	30.84	29.90	30.69	30.66
Wasser	4.22	4.38	4.38	4.44
		99.54	99.80	100.00

Cäsium-Kupferchlorid 1:1, CsCuCl_3 .

Die Bildung dieses Salzes vollzieht sich zwischen weiten Grenzen bis zu dem Punkte, wo die Lösung mit Kupferchlorid gesättigt ist. Es kann aus Wasser umkrystallisiert werden und bildet dünne hexagonale Prismen, welche in Pyramiden endigen. Die Farbe der Krystalle ist tief granatrot; dieselben erscheinen, mit Ausnahme der ganz dünnen Prismen, bei auffallendem Lichte schwarz. Die folgenden Analysen beziehen sich auf getrennt dargestellte Produkte:

	Gefunden			Berechnet für CsCuCl_3
Cäsium	43.67	—	43.58	43.89
Kupfer	21.16	21.17	21.06	20.96
Chlor	35.25	35.22	35.00	35.15
	100.08		99.64	100.00

Sheffield Scientific School, September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1893.

Über Cäsium-Kupferchlorüre.

Von

H. L. WELLS.¹

Die zu beschreibenden Salze wurden dargestellt durch Erhitzen von Lösungen von Cäsium- und Kupferchlorid mit Kupferdraht und einer genügenden Menge Salzsäure, um die Bildung basischer Salze zu verhindern. War das Kupferchlorid zum größten Teile in Chlorür verwandelt, so wurde zur Krystallisation abgekühlt.

Wenn die Lösung verdünnt war und einen Überschufs von Cäsiumchlorid enthielt, so wurden unter den verschiedensten Bedingungen sehr dünne, weisse Prismen erhalten. Beim Trocknen auf Papier wurden die Krystalle gelblich, waren jedoch, im trockenen Zustande der Luft ausgesetzt, annähernd beständig.

Durch Wasser wurde das Salz zersetzt. Zwei verschiedene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CsCl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$
Cäsium	36.93	36.37	36.29
Kupfer	34.33	34.17	34.64
Chlor	28.94	28.87	29.07

Die Resultate zeigen, daß das Salz der Formel CsCu_2Cl_3 entspricht.

Wendet man konzentriertere Lösungen an, ebenfalls mit einem Überschufs von Chlorcäsium, so entstehen dünne, rektanguläre farblose Tafeln, die zuweilen 10 bis 20 mm im Durchmesser erreichen. Die Bedingungen, unter denen sich dieses Salz bildet, liegen zwischen weiten Grenzen, so daß man mit Leichtigkeit größere Mengen davon gewinnen konnte.

Als die Konzentration der Cäsiumchloridlösungen erhöht wurde, erschien dieselbe Verbindung in der Form von leistenförmigen Krystallen mit spitzen Enden. Wurde dieses Salz in Wasser gelöst, so krystallisierte das Salz CsCuCl_3 aus. Während des Trocknens wird die Oberfläche der Krystalle gelb, im trockenen Zustande scheinen sie dagegen

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von RICH. JOS. MEYER.

sehr beständig zu sein. Die beiden ersten Analysen beziehen sich auf verschiedene Darstellungen der rektangulären Tafeln, die dritte auf eine Probe der leistenförmigen Krystalle.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	3 CsCl. Cu ₂ Cl ₂
Cäsium	56.81	56.66	56.84	56.72
Kupfer	17.95	17.89	17.84	18.05
Chlor	25.03	25.08	25.13	25.23.

Offenbar entspricht die Zusammensetzung dieses Salzes der Formel Cs₃Cu₂Cl₅.

Aus annähernd oder ganz gesättigten Lösungen von Cäsiumchlorid, welche verhältnißmäßig wenig Kupferchlorür enthalten, scheiden sich beim Abkühlen prismatische Krystalle ab. Dieselben sind ganz blassgelb gefärbt, und ihr Glanz ist weniger strahlend, als bei der vorhergehenden Verbindung. Sie haben einen Durchmesser von 2 bis 3 mm und häufig eine Länge von mehreren Centimetern. Dieses Salz bildet sich unter sehr eng begrenzten Bedingungen und ist außerordentlich schwer frei von dem vorhergehenden Salze und ganz besonders schwer frei von Cäsiumchlorid zu erhalten. Letzteres krystallisiert nämlich unter den Bedingungen, welche für die Bildung des Doppelsalzes günstig sind, ebenfalls aus. Nach einer grossen Reihe von Versuchen wurden drei Proben, als für die Analyse geeignet, ausgewählt. Die dritte Analyse bezieht sich auf Krystalle, welche einer nach dem anderen aus der Mutterlauge ausgesucht und dann einzeln zwischen glattem Filtrierpapier getrocknet worden waren. Alle Produkte wurden sorgfältig unter dem Mikroskope geprüft und rein befunden.

	Gefunden:			Berechnet für
				6 CsCl. Cu ₂ Cl ₂ . 2 H ₂ O
Cäsium	64.77	65.06	64.09	64.10
Kupfer	9.38	9.42	10.04	10.20
Chlor	22.70	22.83	—	22.81
Wasser (Diff.)	(3.15)	(2.69)	(3.14)	2.89.

Die Analysen zeigen, daß die Zusammensetzung des Salzes der Formel Cs₃CuCl₄.H₂O entspricht.

Wir stellen die bereits früher beschriebenen Cupro-Doppelhalogenide mit den neuen Cäsiumsalzen vergleichsweise zusammen:

Cäsiumsalze.	Früher beschriebene Salze.
CsCl. Cu ₂ Cl ₂	4 NH ₄ Cl. 3 Cu ₂ Cl ₂
3 CsCl. Cu ₂ Cl ₂	2 NH ₄ J. Cu ₂ J ₂ . H ₂ O
6 CsCl. Cu ₂ Cl ₂ . 2 H ₂ O.	4 KCl. Cu ₂ Cl ₂
	4 NH ₄ Cl. Cu ₂ Cl ₂ .

Es ist bemerkenswert, daß bei den Kalium- und Ammoniumsalzen keine den Cäsiumverbindungen entsprechenden Typen beschrieben sind. Die Formel $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ dürfte in Hinblick auf ihr komplexes Verhältnis, sowie in Rücksicht darauf, daß sie dem ersten Cäsiumsalz entsprechen würde, wenn sie den vierten Teil Chlorammonium weniger enthielte, nicht über allem Zweifel erhaben sein.

Das Salz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ verdient Beachtung wegen seiner ziemlich komplexen Formel, und weil es dasselbe Verhältnis von Cäsium zu Kupfer hat, wie das früher erwähnte Kupferoxydsalz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Da dieses Verhältnis unter den Doppelchloriden der zweiwertigen Metalle einzig dasteht, so darf man wohl eine enge strukturelle Beziehung zwischen den beiden Verbindungen vermuten.

Diese Cäsium-Cuprochloride stehen entschieden nicht im Einklang mit REMSENS Gesetz über die Zusammensetzung von Doppelhaloiden. Zwei von den drei Salzen stehen mit demselben in entschiedenem Widerspruch, während das eine dieser Salze, anstatt auf ein CuCl nicht mehr als ein CsCl zu enthalten, wie es das REMSENSsche Gesetz erfordern würde, thatsächlich dreimal soviel Cäsiumchlorid enthält.

Herrn L. C. DUPEE, welcher eine Probe des Salzes CsCu_2Cl_3 darstellte und analysierte, gebührt mein bester Dank.

Sheffield Scientific School. New Haven, Conn., September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über den Zustand der Materie beim kritischen Punkte, von A. BATELLI.
(*Ann. Chim. Phys.* [6] (1893) **29**, 400—432.)

Verfasser erhitzt Äther in Einschlussröhren allmählich im Luftbade und beobachtet, daß der Meniskus bei einer höheren Temperatur verschwindet, als dem kritischen Punkte entspricht. Die Nebelbildung dagegen tritt bei einer niedrigeren Temperatur ein, und zwar ist dieselbe von der Menge der angewendeten Substanz abhängig. Der kritische Punkt ist nach der Erklärung des Verfassers derjenige, welchem die Kohäsion zwischen den flüssigen Molekeln derartig vermindert ist, daß sie jeden beliebigen Raum auszufüllen vermögen. *Rosenheim.*

Über die Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül, von E. NICKEL. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 275—279.)

nichtelektrolytische Dissoziation in Lösungen, von MEYER WILDERMANN.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1773—1786.)

Verfasser stellt eine allgemeine nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissoziationsreihe auf, von dem Gedanken ausgehend, daß in Lösungen stets komplexere Moleküle vorhanden sind, daß ferner eine Lösung von der anderen sich nur durch die Anzahl dieser Molekel unterscheidet, und daß die höheren nicht dissoziieren mit den einfacheren nicht dissoziierten Molekülen in einem Zusammenhange stehen und miteinander durch die Gasgleichung verbunden sein müssen, ebenso wie die nicht dissoziierten Moleküle mit ihren Ionen. *Moraht.*

Über Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen, von JOHN SHIELDS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 167—187.)

Wurde in *diese Zeitschr.* **4**, 467 nach *Phil. Mag.* referiert. *Hofmann.*

Siedepunkte von Salzlösungen, von H. DROOP-RICHMOND. (*The Analyst* **18**, 142—144.)

Die Siedepunktsbestimmungen verschieden konzentrierter Kochsalzlösungen liegen um etwa 1° höher, als die Bestimmungen von LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* **5**) [2] **59**, 423) aus, jedoch bestätigen auch sie den Satz, daß der Siedepunkt eine direkte Funktion des molekularen Prozentgehaltes ist. Die gesättigte Lösung enthält nahezu $\text{NaCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Moraht.*

Über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium, von HARRY C. JONES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1633—1639.)

Zurückweisung der Kritik PICKERINGS über JONES frühere Arbeit. (Vergl. *diese Zeitschr.* **5**, 237 Ref.) *Moraht.*

Gefrierpunkte von Natriumchloridlösungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1977—1979.)

Antwort des Herrn PICKERING auf vorstehende Abhandlung und Aufrechterhaltung seiner früheren Schlussfolgerungen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1221.) *Moraht.*

Es ist bemerkenswert, daß bei den Kalium- und Ammoniumsalzen keine den Cäsiumverbindungen entsprechenden Typen beschrieben sind. Die Formel $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ dürfte in Hinblick auf ihr komplexes Verhältnis, sowie in Rücksicht darauf, daß sie dem ersten Cäsiumsalz entsprechen würde, wenn sie den vierten Teil Chlorammonium weniger enthielte, nicht über allem Zweifel erhaben sein.

Das Salz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_3$ verdient Beachtung wegen seiner ziemlich komplexen Formel, und weil es dasselbe Verhältnis von Cäsium zu Kupfer hat, wie das früher erwähnte Kupferoxydsalz $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Da dieses Verhältnis unter den Doppelchloriden der zweiwertigen Metalle einzig dasteht, so darf man wohl eine enge strukturelle Beziehung zwischen den beiden Verbindungen vermuten.

Diese Cäsium-Cuprochloride stehen entschieden nicht im Einklang mit REMSENS Gesetz über die Zusammensetzung von Doppelhaloiden. Zwei von den drei Salzen stehen mit demselben in entschiedenem Widerspruch, während das eine dieser Salze, anstatt auf ein CuCl nicht mehr als ein CsCl zu enthalten, wie es das REMSENSsche Gesetz erfordern würde, thatsächlich dreimal soviel Cäsiumchlorid enthält.

Herrn L. C. DUPEE, welcher eine Probe des Salzes CsCu_2Cl_3 darstellte und analysierte, gebührt mein bester Dank.

Sheffield Scientific School. New Haven, Conn., September 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

den Zustand der Materie beim kritischen Punkte, von A. BATELI. *Ann. Chim. Phys.* [6] (1893) **29**, 400—432.)

Verfasser erhitzt Äther in Einschlussröhren allmählich im Luftbade und stellt fest, daß der Meniskus bei einer höheren Temperatur verschwindet, als dem kritischen Punkte entspricht. Die Nebelbildung dagegen tritt bei einer niedrigeren Temperatur ein, und zwar ist dieselbe von der Menge der angewendeten Substanz abhängig. Der kritische Punkt ist nach der Erklärung des Verfassers derjenige, ab welchem die Kohäsion zwischen den flüssigen Molekeln derartig vermindert wird, daß sie jeden beliebigen Raum auszufüllen vermögen. *Rosenheim.*

Die Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül, von J. NICHEL. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 275—279.)

Die elektrolytische Dissoziation in Lösungen, von MEYER WILDERMANN. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1773—1786.)

Verfasser stellt eine allgemeine nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissoziationsformel auf, von dem Gedanken ausgehend, daß in Lösungen stets komplexere Moleküle vorhanden sind, daß ferner eine Lösung von der anderen sich nur durch die Anzahl dieser Moleküle unterscheidet, und daß die höheren nicht dissoziiert mit den einfacheren nicht dissoziierten Molekülen in einem Zusammenhange stehen und miteinander durch die Gasgleichung verbunden sein müssen, wie die nicht dissoziierten Moleküle mit ihren Ionen. *Moraht.*

Die Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen, von JOHN SHIELDS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **12**, 167—187.)

Wird in *diese Zeitschr.* **4**, 467 nach *Phil. Mag.* referiert. *Hofmann.*

Siedepunkte von Salzlösungen, von H. DROOP-RICHMOND. (*The Analyst* **8**, 142—144.)

Siedepunktbestimmungen verschieden konzentrierter Kochsalzlösungen liegen etwa 1° höher, als die Bestimmungen von LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* [2] **59**, 423) aus, jedoch bestätigen auch sie den Satz, daß der Siedepunkt eine eindeutige Funktion des molekularen Prozentgehaltes ist. Die gesättigte Lösung enthält nahezu $\text{NaCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Moraht.*

Der Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium, von LARRY C. JONES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1633—1639.)

Als Rückweisung der Kritik PICKERINGS über JONES frühere Arbeit. (Vergl. *Zeitschr.* **5**, 237 Ref.) *Moraht.*

Gefrierpunkte von Natriumchloridlösungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1977—1979.)

Antwort des Herrn PICKERING auf vorstehende Abhandlung und Aufrechterhaltung seiner früheren Schlußfolgerungen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1221.)

Moraht.

des Baryums oder Strontiums, so entsteht gegen 800° das Manganit $\text{MnO}_2 \cdot \text{RO}$, das zwischen 1000 und 1200° in $2\text{MnO}_3 \cdot \text{RO}$ übergeht und sich bei beginnender Weißglut wieder zurückbildet. Ein ähnlicher Vorgang wurde beim Erhitzen von Natriummanganat beobachtet. In Analogie hiermit könnte bei dem Übergange des Kohlenstoffes in seine Modifikationen durch die Wärme ein ähnlicher Kreislauf vermutet werden, so zwar, daß die Stabilität jeder Modifikation von einer ganz bestimmten Temperaturzone abhängig wäre. (Vergl. hierzu WERTH, *diese Zeitschr.* 3, 476.) Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bei Rotglut liefert bekanntlich amorphen Kohlenstoff, während sich unter der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens alle Kohlenarten in Graphit verwandeln. Es war denkbar, daß sich bei Temperaturen, welche zwischen diesen beiden Grenzen liegen, zuerst Graphit und dann Diamant bildete, welcher bei Steigerung des Hitzegrades wieder in Graphit übergehen würde. Thatsächlich haben die Versuche von ROTSSKAT die Existenz eines derartigen Kreislaufes: Graphit—Diamant—Graphit zwischen 2000 und 3000° sehr wahrscheinlich gemacht. Als Quelle für den Kohlenstoff diente Acetylen, welches innerhalb eines Kalkblockes aus Calciumcarbür und Wasser entwickelt und durch den Flammenbogen einer Dynamomaschine von 80 Volt und 25 Amp. zersetzt wurde. (Näheres s. im Original.) Unter diesen Bedingungen hatten sich einige Körner von schwarzem Diamant, sowie „Carbonado“ von etwas geringerer Dichte gebildet, während sich an den weniger heißen Partien des Ofens eine beträchtliche Menge Graphit abgesetzt hatte. Hierbei entzog sich ein großer Teil des Acetylens der Zersetzung. Andere Versuche, das Calciumcarbür im elektrischen Ofen von DUCRETET mittelst eines Stromes von feuchtem Leuchtgas zu zersetzen, gaben infolge technischer Schwierigkeiten keine bessere Ausbeute; auch die direkte Einwirkung des Flammenbogens auf mit Benzin gesättigtes Leuchtgas führte nicht zum gewünschten Ziele. Im ganzen wurden 20 mg schwarze Diamantkörner (schwerer als Methylenjodid) erhalten, welche einen Durchmesser von 0.5 mm erreichten. Auf ihrer Oberfläche fanden sich glänzende, durchsichtige Punkte von krystallisiertem Diamant. Die Untersuchungen, welche fortgeführt werden sollen, haben jedenfalls jetzt schon das interessante Ergebnis geliefert, daß der Diamant sich bei Atmosphärendruck bilden kann. Die einzig notwendige Bedingung ist die, daß die Kohlenwasserstoffe einer Temperatur ausgesetzt werden müssen, welche über 2000 und unter 3000° liegen muß.

Rich. Joh. Meyer.

Über die Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff, von H. ERDMANN.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1990—1994.)

Die Oxydation des Chloroforms mit Kaliumdichromat und konzentrierter rauchender Schwefelsäure liefert geringe Ausbeute; sie erfolgt nach der Gleichung: $2\text{CHCl}_3 + \text{CrO}_3 + 2\text{O} = 2\text{COCl}_2 + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und nicht, wie nach EMMERLING und LENGYEL, $2\text{CHCl}_3 + 3\text{O} = 2\text{COCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Einwirkung von 120 ccm 80% iger rauchender Schwefelsäure (4 Teile Anhydrid und 1 Teil Monohydrat, entsprechend $5\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) auf 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff in einem besonderen Apparate (siehe Figur im Original) läßt sich ein regelmäßiger Strom von Phosgen erhalten, das in einer HOFMANNschen Vorlage verdichtet werden kann; Ausbeute bis 90% der Theorie. Der Rückstand ist eine bräunliche, aus Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und Chlorsulfonsäure $\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ bestehende Flüssigkeit, die wegen ihrer gutsulfurierenden Eigenschaften Wert hat. *Moravik.*

Anorganische Chemie.

Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen, von A. WERNER und A. MIOLATI (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 35—55.)

Durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit werden experimentelle Belege erbracht für die in *dieser Zeitschr.* 3, 267 entwickelten Anschauungen über die Konstitution der Metallammoniaksalze, Hydrate und Doppelsalze. Von weitgehender Bedeutung erscheint der nunmehr experimentell begründete Satz, daß für die Ionisierung der Bestandteile des Metallsalzes die Hydratbildung die erste Bedingung ist. Hofmann.

Über die Atomgewichte von Stas, von M. J. D. VAN DER PLAATS (Separat-
abdruck.) (Bemerkung zu *Ann. Chim. Phys.* 7, 499—532.)

**Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch
sich umsetzender Körper**, von H. LANDOLT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26,
1820—1830, Auszug; *Zeitschr. physik. Chem.* 12, 1—34, ausführliche
Abhandlung.)

Über diese so wichtige Untersuchung wurde früher schon nach *Sitzungsber.
d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.* [1893] 301—334 ausführlich referiert. Vergl.
diese Zeitschr. 4, 387.

Über den Ursprung des atmosphärischen Sauerstoffes, von T. L. PHIPSON.
(*Compt. rend.* 117, 309—310.)

Nach Ansicht des Verfassers ist der Sauerstoff der Atmosphäre einzig und
allein ein Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels, der physiologischen Zersetzung
der Kohlensäure, welche mit dem Stickstoff zusammen die einzigen Bestandteile
der ursprünglich sauerstofffreien Atmosphäre bildete. Versuche erwiesen die
Lebensfähigkeit verschiedener Pflanzen in einem Gemisch von Stickstoff und
Kohlensäure. Rich. Jos. Meyer.

Über Ozonbildung bei hohen Temperaturen, von O. BRUNCK. (*Ber. deutsch.
chem. Ges.* 26, 1790—1794.)

Während absolut reines chlorsaures Kali beim Erhitzen reinen Sauerstoff
abgibt, wird letzterer ozonhaltig, sobald in dem Salz Spuren von Chlorkalium
oder indifferenten Körper, wie Kieselsäure, vorhanden sind; charakteristisch ist
der rein chlorhaltige Geruch des Gases. Bedeutend gesteigert wird der Ozon-
gehalt durch Zusatz von Mangansuperoxyd, welches aber das gebildete Ozon
wieder umzuwandeln strebt. Ähnlich wirken Kobalt- und wahrscheinlich Nickel-
sesquioxyd. Etwas anders verhalten sich Silber-, Quecksilber- und Bleisuperoxyd,
während Kupfer-, Eisen- und Zinkoxyd indifferent sind. Moraht.

**Zum Kapitel der Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Gegenwart
des Wassers**, von ROBERT OTTO. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2050—2053.)

Die Gültigkeit des für zahlreiche anorganische Reaktionen geltenden Satzes,
daß sie nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit eintreten (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 469 Ref.),
wird an verschiedenen organischen Reaktionen nachgewiesen. Moraht.

Über die spezifische Wärme des Wassers, von BARTOLI und STRACCIATI.
(*Ann. Chim. Phys.* [6] 29 (1893), 285—288.)

Über cyklische Verdichtung von Kohlenstoff, von G. ROUSSEAU. (*Compt.
rend.* 117, 164—167.)

Unter „cyklischen Umbildungen“ versteht Verfasser einen kreislaufförmigen
Prozess, wie er sich unter dem Einfluß der Wärme bei gewissen Atomkomplexen
in bestimmten Temperaturintervallen abspielt. Erhitzt man z. B. die Manganate

Über einige Eigenschaften der Erd-Alkalimetalle, von MAQUENNE. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29 (1893), 215—227.)

Aus Quecksilber und Chlorbaryum läßt sich mittelst des elektrischen Stromes ein etwa dreiprozentiges Baryumamalgam in beständigen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieses liefert durch Erhitzen im Vacuum ein baryumreicheres Amalgam als unschmelzbare, glänzende Masse, welche sich äußerst leicht oxydiert. Die Versuche, durch weitere Raffinierung ein quecksilberfreies Metall zu erhalten, führten zu keinem sicheren Resultate. Die reduzierende Wirkung des Baryumamalgams ist bedeutend schwächer, als die des Natriumamalgams. Beim Erhitzen mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen entstehen in Analogie mit dem metallischen Kalium Cyanide. Strontiumamalgam wird auf analogem Wege dargestellt, hat ähnliche Eigenschaften wie Baryumamalgam und ist früher schon erhalten worden. Calciumamalgam läßt sich wegen seiner äußerst leichten Oxydierbarkeit nur schwer gewinnen. Wird Baryumamalgam in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, so bildet sich eine schmelzbare, mit Wasser unter NH_3 -Entwicklung zersetzbare, krystallinische Masse, das Baryumnitrid N_2Ba_3 . Erhitzt man dasselbe mit Kohlepulver im Stickstoffstrom, so entsteht neben einer geringen Menge Cyanid vorwiegend ein Carbid, welches mit Wasser reichlich Acetylen entwickelt und sich vielleicht als Quelle für eine ergiebige Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes eignet. Dasselbe konnte nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden, hat aber wahrscheinlich — in Analogie mit WÖHLERS Calciumcarbid CaC_2 — die Zusammensetzung BaC_2 . Ein ähnliches Nitrid und Carbid wie das Baryum bildet auch Strontium und Calcium. Die Ergebnisse der Arbeit liefern den Beweis dafür, daß sich die Erdalkalimetalle Baryum, Strontium und Calcium direkt mit Stickstoff und Kohlenstoff zu verbinden vermögen.

Rich. Jos. Meyer.

Über ein Calciumoxyjodid, von TASSILLY. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 (1893), 629—630.)

Durch Kochen einer Lösung von Jodcalcium (20 g in 40 g aq) mit 1 g gebranntem Kalk erhält man nach dem Erkalten im Vacuum lange Nadeln, welche sich von dem beigemischten Kalk nicht trennen lassen. Die Reindarstellung des Oxyjodids gelingt dagegen, wenn man das Reaktionsgemisch 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt. Der Körper hat die Zusammensetzung: $\text{CaJ}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, entspricht also dem von ANDRÉ dargestellten Oxychlorür: $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ vollkommen.

Rich. Jos. Meyer.

Untersuchung über das Samarium, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 117, 199—201.)

Fortsetzung der spektroskopischen Untersuchungen über das Samarium. (Vergl. diese Zeitschr. 4, 316 und 393. Vergl. auch DEMARCAY, *Compt. rend.* 117, 163—164, diese Zeitschr. 5, 240. Ref.)

Rich. Jos. Meyer.

Zur Kenntnis des Zinns und seines Oxydes, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 14, 345—352.)

Beim Verbrennen von Zinn in sauerstoffhaltigen Gasen bildet sich neben wurmartigen Aggregaten krystallisiertes Zinnoxid in anatas-ähnlichen Formen. In eisenhaltigem Zinn oxydiert sich das Eisen mit den ersten Zinnpartien unter Abscheidung einer rotbraunen Haut. Man kann so 0.00n% Fe im Zinn entdecken.

Hofmann.

Über die Doppelchloride von Blei und Ammonium, von WYATT W. RANDALL. (*Ann. Chem. Journ.* 15 [1893], 494—504.)

Verfasser erhält zwei Ammoniumbleidoppelchloride von der Zusammensetzung

Beiträge zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure (I. Mitteilung), von A. THUM. (*Monatsh. f. Chem.* 294—310.)

Genannte Säure läßt sich, wenn auch nur in geringer Menge, nach folgender Gleichung erhalten: $\text{HON}|\text{H}_2 + \text{O}|\text{NOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HON} = \text{NOH}$. Weiter schließt Verfasser aus dem Verhalten von Hydroxylamin gegen alkalische Permanganat-

lösung auf die Bildung des neuen Körpers: $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{N-OH} \\ | \\ \diagdown \text{N-OH} \end{array}$. Eine kalte alkalische

Kupferoxydlösung giebt mit NH_2OH in geringer Menge untersalpetrige Säure. Die letztere läßt sich mit Permanganat in saurer Lösung zu NO_2H , in alkalischer Lösung zu NO_2H oxydieren. Aus Jodkalium macht die saure Lösung der untersalpetrigen Säure kein Jod frei. Hofmann.

Dichte, Kompressibilität und Ausdehnung des Schwefligsäureanhydrids, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 117, 219—222.)

Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente, von A. HELFF. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 196—222.)

Schwefel und Phosphor, beide in CS_2 gelöst, vereinigen sich bei Siedetemperatur nicht. P_4S und P_4S_2 sind Lösungen des Schwefels in Phosphor. P_4S_3 , P_4S_7 , P_2S_6 und P_2S_8 sind chemische Verbindungen. Das Molekulargewicht des Schwefels, gelöst im Phosphor, ist sehr nahe $= \text{S}_8$. Hofmann.

Über die Bindung des Jodes durch Stärke, von G. ROUVIER. (*Compt. rend.* 117, 281—282.)

Nach MYLIUS (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 694) hat die Verbindung, welche Stärke mit einem Überschufs von Jod giebt, die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_4\text{J}$, während bei einem Überschufs von Stärke nach ROUVIER die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_5\text{J}$ entsteht. (*Diese Zeitschr.* 2, 112.) Eine dritte Jodstärke der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{16}\text{J}_3$ bildet sich, wenn man zu Stärkelösung etwas mehr Jod zugiebt, als dieser Formel entspricht. Verfasser formuliert die drei Verbindungen folgendermaßen: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{16}\text{J}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{16}\text{J}_3$; $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{16}\text{J}_4$.

Rich. Jos. Meyer.

Über einige neue Doppelchloride, von A. CHASSEVANT. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 80 (1893), 5—56.)

In dem ersten Teile dieser sehr eingehenden Arbeit werden die Eigenschaften, die Bildungsweisen, die Stabilitätsverhältnisse von sieben neuen Lithiumdoppelsalzen, sowie die zu ihrer Analyse befolgten Methoden abgehandelt. Es wurden dargestellt: $2\text{MnCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{FeCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Hieran schließt sich eine Beschreibung der bereits bekannten Doppelsalze der anderen Alkalichloride mit den Chloriden der obigen Metalle.

Der zweite Teil enthält eine kritische Vergleichung dieser Doppelchloride.

(Auffällig ist, daß, wie in einigen anderen Arbeiten französischer Forscher, so auch in dieser, immer noch an den alten Äquivalentformeln festgehalten wird).

Rich. Jos. Meyer.

Versuche über den Ursprung des Natriumsulfates der Luft und mechanische Wirkungen desselben, von F. PARMENTIER. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29 (1893), 227—239.)

Über die Oxydation des Nickelsulfürs, von PH. DE CLERMONT. (*Compt. rend.* 117, 229—231.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit der spontanen Oxydation, welche Nickelsulfür bei Gegenwart von Wasser an der Luft erleidet. *Rich. Jos. Meyer.*

Über den Einfluss der Reibungselektrizität auf die Amalgambildung, von GEORG STAATS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1796—1797.)

Elektrizität von hoher Spannung befördert den Amalgamationsprozess: Silberscheibchen, die allein nur 23.07% Amalgam bildeten, lieferten in einer kleinen Leydener Flasche 72.09% Amalgam. *Moraht.*

Einwirkung von Silicium auf die Metalle Gold, Silber, Platin und Quecksilber, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 67, 303—304.)

Platin legiert sich bei voller Rotglut leicht mit 10% Silicium, Gold bis zu etwa 5%, Silber bis 10%; die Existenz einer Legierung von Quecksilber und Silicium ist noch ungewiss. *Moraht.*

Die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure und Sauerstoff auf Platinmetalle von WM. L. DUDLEY. (*Journ. Amer. chem. soc.* 15, 272).

Die bekannte Thatsache, dass Platinmetalle im fein verteilten Zustand Salzsäure und Sauerstoff unter Bildung von Wasser und Chlor umsetzen, führt zur Auflösung der Metalle durch ein solches Gemisch. Vom Palladium war dieses Verhalten schon bekannt (*Fischer. Schw.* 51, 192 und *Pogg. Ann.* 71, 431.) *Oscar Piloty.*

Analytische und angewandte Chemie.

Über die direkte Bestimmung von Kali und Natron mittelst der Bitartrat-Methode, von A. BAYER. (*Chem.-Ztg.* 17, 686.)

Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumbitartrats in einer gesättigten Lösung von Natriumbitartrat in 25%igem Alkohol. *Hofmann.*

Über quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin, von P. JANNASCH und J. MAL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1786—1787.)

Es wird zunächst zur Bestimmung des Chroms die Fällung aus salzsaurer Lösung, die 2 g reines Hydroxylaminchlorid enthält, mit NH_3 in mäßigem Überschuss empfohlen, wobei dieser Überschuss nicht lösend einwirkt. *Moraht.*

Über die Fällung von Mangan durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak behufs gewichtsanalytischer oder volumetrischer Bestimmung, von A. CARNOT. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 (1893), 613—622.)

Der Niederschlag, welcher durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak aus Manganlösungen gefällt wird, hat nach den erneuten Untersuchungen des Verfassers die konstante Zusammensetzung $\text{Mn}_2\text{O}_{11} = 5\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$. (Vergl. *Bull. soc. chim.* (1889) 277. *Diese Zeitschr.* 5, 249 Ref.) Derselbe wird zur maßanalytischen Bestimmung in Normal-Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und der Überschuss mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Statt des Ammoniaks kann man mit demselben Erfolge Kalilauge anwenden; weniger empfehlenswert ist dagegen Brom und Ammoniak. Der ungünstige Einfluss, welchen große Mengen von Ammoniaksalzen ausüben, lässt sich durch die Anwendung eines entsprechend

($\text{Pb} \cdot \text{Cl}_2$), NH_4Cl , bzw. $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, kann jedoch die anderen, in der Litteratur angegebenen Verbindungen, die von G. ANDRÉ dargestellt sind (*Compt. rend.* 96, 433), nicht gewinnen. Seine Resultate bestätigen die von J. REMSEN für die Doppelhalogenverbindungen aufgestellte Gesetzmäßigkeit (*Ann. Chem. Journ.* 11, 291), der sich die Ammoniumbleichchloride bisher nicht einreihen ließen.

Rosenheim.

Die schwarze Modifikation von Antimontrisulfid, von C. A. MITCHELL. (*Chem. News* 67, 291.)

Vorlesungsversuch: Man löse 5 g Sb_2O_3 in 30 ccm HCl (2 Teile Säure, 1 Teil H_2O), sättige mit H_2S und koche, während ein CO_2 -Strom die Flüssigkeit passiert. Der orange Niederschlag geht teilweise in Lösung, während sich schwarzes Trisulfid unlöslich absetzt. Durch wiederholte gleiche Behandlung wird die Umsetzung vollständig.

Moraht.

Über Jodosulfide von Arsen und Antimon, von L. OUVARD. (*Compt. rend.* 117, 105—109.)

SCHNEIDER (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 486) erhält durch Einwirkung von Jod auf Realgar und Auripigment die beiden Verbindungen AsS_2J und AsS_3J_2 . Läßt man trockenen Schwefelwasserstoff bei 200° auf Arsenjodür einwirken, so erhält man Krystalle von $\text{As}_2\text{S}_3\text{J}$. Die Verbindung AsSJ_2 entsteht in kleinen, schwefelkohlenstofflöslichen Nadeln beim Schmelzen von Arsensulfid mit einem Überschuss von Jodid unter Luftabschluss, während ein Überschuss des Sulfids die Bildung der Verbindung AsS_2J bedingt.

Die Einwirkung von Jod in wechselnden Mengen auf Antimonsulfid lieferte 1. die schon von SCHNEIDER (*Pogg. Ann.* 110, 147) beschriebene Verbindung SbS_2J ; 2. die von HENRY und GAROT dargestellte Verbindung SbS_3J_2 (*Journ. Pharm. Chim.* 10, 511.) 3. Ein Jodosulfid SbS_2J_2 , welches sich unter dem Einfluß von Feuchtigkeit leicht zersetzt. Dasselbe Produkt erhält man aus trockener Jodwasserstoffsäure und dem Chlorosulfid SbS_2Cl_2 . Schwefelwasserstoff wirkt bei 150° auf Antimonjodür unter Bildung von SbS_2J ein. (Vergl. diese Zeitschr. 5, 241 Ref.)

Rich. Jos. Meyer.

Zur Chemie des Mangans, von O. PRELINGER. (*Monatsh. f. Chem.* 14, 353 bis 370.)

Aus dem elektrolytisch dargestellten Amalgam isoliert Verfasser durch Entfernen des überschüssigen Hg mittelst starken Druckes einen Körper von der Zusammensetzung Mn_2Hg_3 , welchen er wohl mit Recht als chemische Verbindung auffasst. Bei der Bildung dieses Amalgams tritt Kontraktion und Wärmebindung ein. Das daraus erhaltene reine Mangan scheidet As, Sb, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Ni, Co, Cr, Cd und Zn aus ihren Salzlösungen ab und besitzt ein spezifisches Gewicht = 7.4212.

Hofmann.

Über krystallisiertes Kupferphosphür, von A. GRANGER. (*Compt. rend.* 117, 231—232.)

Erhitzt man roten Phosphor mit Wasser und einem großen Überschuss von Kupferphosphit im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 130° , so entsteht ein graues krystallinisches Pulver, welches die Zusammensetzung Cu_2P_2 hat. Dasselbe wird von Chlor und Brom in der Kälte angegriffen und löst sich leicht in Salpetersäure und Salzsäure. Aus der Lösung fällt Kalilauge Kupferoxydul. An der Luft erhitzt, verwandelt sich das Phosphür in Phosphat. Mit Salpeter oder Kaliumchlorat gemischt, explodiert es durch Stoss. (Vergl. diese Zeitschr. 2, 472.)

Rich. Jos. Meyer.

Ein geeigneter Rührapparat oder ein Ersatz für die Schüttelmaschine

bei der Fällung von Phosphorsäure, von OSCAR TEXTOR. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 279.)

Zur Fällung von Phosphorsäure durch Molybdänmischung leitet Verfasser Luft durch die Probe, statt zu schütteln, und zwar wird der Luftstrom durch einen Apparat erhalten, der sich von dem schon längst bekannten Wassertrommelgebläse nur durch seine unpraktischere Konstruktion unterscheidet. *Rosenheim.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von FR. RÜDORFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 450—453.)

Im ersten Teile seiner Arbeit führt Verfasser eine Polemik gegen die Kritik, die CLASSEN (*diese Zeitschr.* 2, 211) an seinen früheren Mitteilungen (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892] 2, 197 und 695, *diese Zeitschr.* 1, 470) geübt hat. Im zweiten Teile giebt er Vorschriften, die nach seiner Ansicht zur elektrolytischen Trennung des Kupfers von Kobalt, Zink, Eisen, Mangan und Blei geeignet sind.

Vergl. hierzu die Antwort zu obigem Aufsätze von Herrn A. CLASSEN. (*Diese Zeitschr.* 5, 231.) *Rosenheim.*

Eine neue Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien und Hörsäle, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 434—435.)

Über die Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege, von C. HAEUSSERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 392—394.)

Kritische Besprechung der Mitteilung von CROSS und BEVAN. (*Journ. soc. chem. ind.* [1892] 963—966.) *Rosenheim.*

Ergänzung der Lungeschen Tabellen zur Reduktion von Gasvolumen für verschiedene Drucke, von AL. LWOFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 443—445.)

Flammenspektren bei hohen Temperaturen, von W. N. HARTLEY. (*Chem. News.* 67, 279.)

1. Teil: Knallgas-Lötrohr-Spektren. Bemerkenswert ist die Flüchtigkeit aller untersuchten Metalle ausser Platin und die verhältnismässig grosse Flüchtigkeit von Mangan und dem unschmelzbaren Iridium. *Moravt.*

Lötrohrbeschläge auf Glas, von V. GOLDSCHMIDT. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 329—333.)

Der hier beschriebene Apparat gestattet die Herstellung von Beschlügen auf Glas, was für die weitere mikrochemische Untersuchung von Bedeutung ist.

Hofmann.

Über die Messung von Temperaturen bis 550° mittelst Quecksilberthermometer, von A. MAHLKE. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 26, 1815—1818.)

Beschreibung eines Thermometers, der die für die hochgradigen Quecksilberthermometer nötige Korrektur direkt abzulesen gestattet. Vergl. die Veröffentlichung von M. v. RECKLINGHAUSEN. (*Diese Zeitschr.* 5, 251. Ref.) *Moravt.*

Anwendung der Lehren der physikalischen Chemie für die Zwecke der analytischen und technischen Chemie, von L. STORCH. (*Ber. österr. Ges. Förd. chem. Ind.* 15, 100—108.)

Die Formel der Gefrierpunktserniedrigung lässt sich dazu anwenden, um zu berechnen, einerseits, bei welcher Temperatur eine Lösung noch flüssig ist, andererseits, welche Konzentration eine Lösung haben muss, die als Kühlflüssigkeit gebraucht werden soll, um bei einer bestimmten Temperatur nicht zu erstarren. Ferner dient die kryoskopische Methode zur bequemen Ermittlung der Reinheit von Essigsäure und Phenol. *Rosenheim.*

Die Technologie des Carborundums, krystallisiertes SiC, von OTTO MÜHLHÄUSER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 485—486.)

Das krystallisierte Kohlenstoffsilicium ist als Schleifmittel infolge seiner großen Härte sehr wertvoll. Eingehende Beschreibung der Darstellung dieses interessanten Körpers wurde in dieser *Zeitschr.* 5, 105—125 gegeben.

Rosenheim.

Prüfung von Papier auf metallische Partikeln, von CLAYTON BEADLE. (*Chem. News* 67, 293.)

Man tränke Papierstreifen mit 1%iger schwach salpetersaurer Ferrocyankaliumlösung. Nach drei Stunden zeigen sich bei Gegenwart von Eisen blaue, von Kupfer rotbraune Flecken.

Moraht.

Die Mineralquellen des hessischen Soolbades Salzhausen, von W. SONNE und E. FRANKE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 430—434.)

Eine neue Jodquelle zu Roy in Österreichisch-Schlesien, von M. GLÄSER und W. KALMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 447—448.)

Eine Methode zur schnellen technischen Analyse von Hochofenschlacken, von OSCAR TEXTOR. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 257—262.)

In einem Teile wird Schwefel durch Auflösen der Substanz in Salzsäure unter Zusatz von titrierter Jodlösung und Zurücktitrierung des nicht reduzierten Jodes bestimmt. In einer zweiten Probe wird Kieselsäure und Thonerde bestimmt. In einer dritten Portion soll Thonerde und Kieselsäure zusammen durch Ammoniak gefällt werden und in der einen Hälfte des Filtrates der Kalk als Oxalat ausgefällt und durch Titration der Oxalsäure durch Permanganat bestimmt werden. Aus der zweiten Hälfte wird der Kalk ebenfalls als Oxalat gefällt, ohne auszuwaschen, abfiltriert und in einem aliquoten Teile des Filtrats Magnesia durch Natriumphosphat in einer Schüttelmaschine schnell niedergeschlagen.

Rosenheim.

Ausscheidung von Kohle auf Gasbrennern, von E. G. LOVE. (*Journ. soc. chim. ind.* 12, 433—434.)

Mischgas und Generatorgas, von FERD. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 506—513.)

Anwendung des Sauerstoffes in der Glasfabrikation, von A. M. VILLON. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 (1893), 632—633.)

Entschwefelung von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, von KNOERTZER. (*Bull. soc. chim.* [37] 9 (1893), 633—639.)

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles, von L. SCHNEIDER. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 365—368.)

Zur Bestimmung des Schwefels im Stahl empfiehlt Verfasser, die Substanz in Salzsäure zu lösen, den entweichenden Schwefelwasserstoff durch vorgelegte Permanganatlösung zu oxydieren und die Schwefelsäure als Baryumsulfat zu fällen. Für genaue Siliciumbestimmungen wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Salzsäurelösung nach Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, bis zum beginnenden Entweichen der Säure erhitzt und der Rückstand bis zur völligen Lösung des schwefelsauren Eisenoxydes mit etwas Wasser gekocht. Verfasser weist nach, daß beim Abscheiden der Kieselsäure durch Salzsäure beträchtliche Mengen desselben in Lösung bleiben, eine Fehlerquelle, die bei Anwendung der Schwefelsäure vermieden wird. (Vergl. diese *Zeitschr.* 1, 257, 474; 8, 84, 480 Ref.)

Rosenheim.

Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben, von RICHARD LORENZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 313—324, 395—397 411—414.)

Eine neue, vom Verfasser erdachte Bestimmungsmethode des Kohlenstoffgehaltes im Eisen und Stahl hat bei ihrer Anwendung durchweg höhere Werte ergeben, als sie nach den früheren Methoden erhalten wurden. Dies gab Verfasser Veranlassung, die gebräuchlichsten Methoden zu prüfen, und kommt er dabei zu den folgenden Ergebnissen.

Die WÖHLERSche Chlormethode, die auf der Verjagung des Eisens im Chlorstrom und Verbrennung des zurückbleibenden Kohlenstoffes mit Kupferoxyd beruht, gab sehr schwankende Werte. Wurde die Probe längere Zeit im Chlorstrom, welcher durch Kaliumpermanganatlösung, Schwefelsäure, Chlorcalcium und glühende Holzkohle vollständig getrocknet und von Salzsäure und Sauerstoff befreit war, erhitzt, so nahm der Gehalt beständig ab; mithin verflüchtigte sich ein Teil des Kohlenstoffes. Wurde das Eisen nicht vollkommen verjagt, so wurde gleichfalls zu wenig Kohlenstoff gefunden. Den wahren Gehalt könnte man demnach nur in dem Moment der Operation finden, an dem alles Eisenchlorid verflüchtigt ist; doch da wahrscheinlich schon, bevor dies geschehen ist, ein Teil des Kohlenstoffes sich verflüchtigt hat, so wird der Gehalt nach dieser Methode immer zu niedrig gefunden.

Versuche nach der Methode, das Eisen mit Kupferchloridammonium zu entfernen, ergaben, daß diese Reaktion sehr langsam verläuft. Stahl wurde erst nach 10 Tagen vollständig aufgeschlossen. „Hierbei wird nicht reiner Kohlenstoff abgeschieden, die abgeschiedene Substanz ist vielmehr eine schwach gechlorte organische Materie.“ Der Rückstand darf daher nicht wie bisher mit Kupferoxyd, sondern muß in einem mit Bleichromat beschickten Rohre verbrannt werden. Wird mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert, so muß auf das Auftreten von Chromoxychlorid Rücksicht genommen werden. Hat man zu kurze Zeit aufgeschlossen, so geht bei der Behandlung mit Säuren ein Teil des Kohlenstoffes verloren; bleibt andererseits die abgeschiedene Substanz längere Zeit mit Kupferchloridammonium stehen, so treten auch hierbei Verluste ein, indem sich entweder die Substanz als solche im Reagens löst, oder Kohlenwasserstoffe sich abspalten. Die höchsten Werte, die man nach dieser Methode erhält, sind als die richtigen anzusehen.

Die Aufschließung durch Kupfersulfatlösung ergibt ganz unbrauchbare Resultate. Auch bei völliger Neutralität des angewendeten Reagens werden große Mengen von Kohlenwasserstoffen entwickelt, so daß schon der Aufschluß bedeutende analytische Verluste bedingt. Es macht daher keinen Unterschied, ob man den abgeschiedenen Kohlenstoff mit Chromsäure und Schwefelsäure, oder im Verbrennungsrohre mit Kupferoxyd oxydiert.

Nach der von JÜPTNER vorgeschlagenen direkten Oxydation in Chromschwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfat werden vermöge der teilweisen Zerstörung der entweichenden Kohlenwasserstoffe etwas bessere Resultate erhalten, doch sind auch diese Bestimmungen nicht fehlerfrei, da offenbar ein Teil der Kohlenwasserstoffe sich der Oxydation entzieht.

Da, abgesehen von ihrer analytischen Unzuverlässigkeit, viele Methoden daran leiden, daß oft mehrere Operationen hintereinander auszuführen sind, so empfiehlt sich die direkte Oxydation der Substanz durch Erhitzung im Sauerstoffstrome. Die

Die Technologie des Carborundums, krystallisiertes SiC, von OTTO MÜHLHÄUSER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 485—486.)

Das krystallisierte Kohlenstoffsilicium ist als Schleifmittel infolge seiner großen Härte sehr wertvoll. Eingehende Beschreibung der Darstellung dieses interessanten Körpers wurde in *dieser Zeitschr.* 5, 105—125 gegeben.

Rosenheim.

Prüfung von Papier auf metallische Partikeln, von CLAYTON BEADLE. (*Chem. News* 67, 293.)

Man tränke Papierstreifen mit 1%iger schwach salpetersaurer Ferrocyankaliumlösung. Nach drei Stunden zeigen sich bei Gegenwart von Eisen blaue, von Kupfer rotbraune Flecken.

Moraht.

Die Mineralquellen des hessischen Soolbades Salzhausen, von W. SONNE und E. FRANKE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 430—434.)

Eine neue Jodquelle zu Roy in Österreichisch-Schlesien, von M. GLÄSER und W. KALMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 447—448.)

Eine Methode zur schnellen technischen Analyse von Hochofenschlacken, von OSCAR TEXTOR. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 257—262.)

In einem Teile wird Schwefel durch Auflösen der Substanz in Salzsäure unter Zusatz von titrierter Jodlösung und Zurücktitrierung des nicht reduzierten Jodes bestimmt. In einer zweiten Probe wird Kieselsäure und Thonerde bestimmt. In einer dritten Portion soll Thonerde und Kieselsäure zusammen durch Ammoniak gefällt werden und in der einen Hälfte des Filtrates der Kalk als Oxalat ausgefällt und durch Titration der Oxalsäure durch Permanganat bestimmt werden. Aus der zweiten Hälfte wird der Kalk ebenfalls als Oxalat gefällt, ohne auszuwaschen, abfiltriert und in einem aliquoten Teile des Filtrats Magnesia durch Natriumphosphat in einer Schüttelmaschine schnell niedergeschlagen.

Rosenheim.

Ausscheidung von Kohle auf Gasbrennern, von E. G. LOVE. (*Journ. soc. chim. ind.* 12, 433—434.)

Mischgas und Generatorgas, von FERD. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 506—513.)

Anwendung des Sauerstoffes in der Glasfabrikation, von A. M. VILLON. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 (1893), 632—633.)

Entschwefelung von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, von KNOERTZER. (*Bull. soc. chim.* [37] 9 (1893), 633—639.)

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles, von L. SCHNEIDER. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 365—368.)

Zur Bestimmung des Schwefels im Stahl empfiehlt Verfasser, die Substanz in Salzsäure zu lösen, den entweichenden Schwefelwasserstoff durch vorgelegte Permanganatlösung zu oxydieren und die Schwefelsäure als Baryumsulfat zu fällen. Für genaue Siliciumbestimmungen wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Salzsäurelösung nach Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, bis zum beginnenden Entweichen der Säure erhitzt und der Rückstand bis zur völligen Lösung des schwefelsauren Eisenoxydes mit etwas Wasser gekocht. Verfasser weist nach, daß beim Abscheiden der Kieselsäure durch Salzsäure beträchtliche Mengen desselben in Lösung bleiben, eine Fehlerquelle, die bei Anwendung der Schwefelsäure vermieden wird. (Vergl. *diese Zeitschr.* 1, 257, 474; 8, 84, 480 Ref.)

Rosenheim

Über künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Großbetriebe,
 von CLEMENS WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 445—447.)

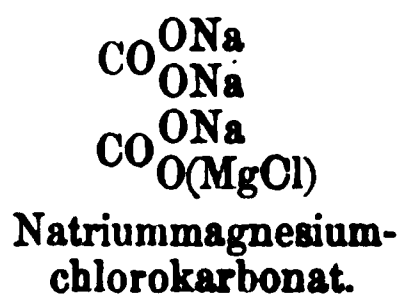
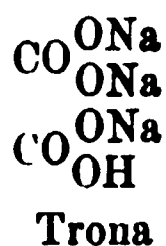
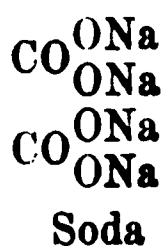
Verfasser beschreibt folgende Mineralien, die in chemischen Großbetrieben sich gebildet haben:

1. Schwefelkies. Derselbe setzt sich beim SCHAFNERSchen Schwefelregenerationsverfahren in dem gußeisernen Rohre ab, durch welches die mit H_2S gemengten Wasserdämpfe aus dem Schmelzkessel abgeleitet werden. Die leberkiesartige Inkrustation hat ein spezifisches Gewicht von 4.7336 und die Zusammensetzung FeS_2 .

2. Gyps. Derselbe krystallisiert aus den Laugen der oxydierend behandelten Sodarückstände in monoklinen Krystallen aus, oft Zwillinge von 1 cm Kantenlänge, und entspricht der Formel $CaSO_4 + 2H_2O$.

3. Trona. Die kalcinierte Ammoniaksoda enthält meist noch saures Karbonat. Aus den Lösungen derselben, die zur Darstellung von Krystallsoda bereitet werden, krystallisiert künstliche Trona von der Zusammensetzung $Na_3H(CO_3)_2 + 2H_2O$ in schönen monoklinen Krystallen aus.

4. Natrium-Magnesium-Chlorokarbonat tritt bei der Verarbeitung stark $MgCl_2$ -haltiger Salzsoolen von Ebensee nach dem SOLVAYverfahren auf. Die Verbindung, die in der Natur nicht vorkommt, hat nach den Analysen die Zusammensetzung $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot NaCl$. Verfasser faßt sie jedoch als ein Na_2CO_3 auf, dessen Na zu einem Viertel durch den einwertigen Rest $MgCl$ ersetzt ist, so daß zwischen Soda, Trona und dieser Verbindung folgende Beziehungen bestehen:



Rosenheim.

Über die Bildung von natürlichen Eisen- und Thonerdephosphaten. —
Die Erscheinungen der Fossilienbildung, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 116, 1491—1496.)

Wie früher für die Calciumphosphate (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 481), so zeigt Verfasser jetzt für Thonerde- und Eisenphosphate die Bildung durch Einwirkung von Ammoniumphosphat, entstanden durch Fäulnis aus tierischen Abfällen, auf Thonerde und Eisenverbindungen. — Ferner stellt er eine Theorie der Fossilienbildung auf, die im Original einzusehen ist.

Rosenheim.

Beitrag zur Kenntnis der Phosphate von Florida, von M. BUISMAN und A. VAN LINGE. (*Rec. trav. chim.* 11, 286—289.)

Vergl. *diese Zeitschr.* 8, 480.

Über die natürlichen Oxyde des Mangans, 2. Theil: Polianite und Pyrolusite, von M. A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* 9, III, 496—500.)

Analysen von Pyrolusiten von Gießen, Volo, Kernhausen, Platten, Adrianopel, Ilmenau und Polianit von Platten, die stets einen durch Säuren nicht entfernbaren Phosphorsäuregehalt des Materials ergeben, was Verfasser zu der Annahme führt, daß sie aus phosphorsäurehaltigen Medien entstanden sind. *Carl Friedheim.*

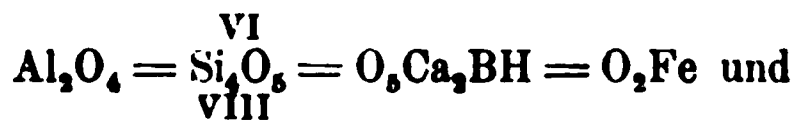
Über den Axinit von l'Oisano, von A. AFFRET und F. GOUNARD. (*Compt. rend.* 116, 1403—1406.)

Krystallographische Bestimmungen.

R. J. Meyer.

Die chemische Natur des Axinit, von H. RHEINECK. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 275.)

RAMMELSBURG stellte für den Axinit die Formel $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{BM}_3\text{HO}_{16}$ auf, während RHEINECK zu den beiden schematischen Axinitformeln



gelangt.

Oscar Piloty.

Über das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, von H. TRAUBE. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 138—142.)

Die chemischen Grundformeln des Turmalins, von H. RHEINECK. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 52—61.)

Hofmann.

Chemische Analyse des Meteoriten von Wawilowka, von P. MELIKOFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1929—1932.)

Die Bestandteile des Meteoriten sind:

Fe 1.79%	FeS	6.82%	Olivin	55.08%
Ni 0.93 „	V_2O_5	0.21 „	Unzersetzbares	} 34.27 „
CO 0.06 „	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	0.23 „	Silikat	

Der Olivin hat die originale Zusammensetzung $2(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5(\text{MgO})_2 \cdot \text{SiO}_2$; der nickelreiche metallische Teil hat die Formel NiFe_2 .

Moroht.

Über zwei türkische Meteoriten, von ST. MEUNIER. (*Compt. rend.* 117, 257—258.)

Der Sand der Wüste von Unterägypten, von P. DEHÉRAIN. (*Compt. rend.* 117, 258—261.)

Über die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit, von H. TRAUBE. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 143—149.)

Die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit veranlaßt Verfasser zur Annahme der symmetrischen Strukturformel $\text{O} = \text{S} \begin{matrix} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{ONa} \end{matrix}$.

Hofmann.

Über die spezifischen Gewichte isomorpher Krystalle, von G. WOULE. (*Compt. rend.* 116, 1400—1402.)

Verfasser bestimmt die spezifischen Gewichte verschiedener Reihen isomorpher Salze und kommt zu dem Endergebnis: „Die Massen der krystallinischen Partikel isomorpher Körper sind kommensurabel und nehmen gleiche oder ähnliche Volumina ein.“

Rosenheim.

Bücherschau.

Anleitung zum maßanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium, von Dr. PHIL SPRAUL, Chemiker der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1893.

Die ersten beiden Abschnitte behandeln in kurzen Zügen und zugleich in klarer Weise die zum Titrieren erforderlichen Geräte und Maßflüssigkeiten; die Behandlung dieser Gegenstände ist eine vollkommen elementare, so daß auch

Mineralogie und Krystallographie.

Über künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Großbetriebe,
VON CLEMENS WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 445—447.)

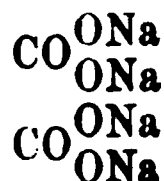
Verfasser beschreibt folgende Mineralien, die in chemischen Großbetrieben sich gebildet haben:

1. Schwefelkies. Derselbe setzt sich beim SCHAFNERSchen Schwefelregenerationsverfahren in dem gußeisernen Rohre ab, durch welches die mit H_2S gemengten Wasserdämpfe aus dem Schmelzkessel abgeleitet werden. Die leberkiesartige Inkrustation hat ein spezifisches Gewicht von 4.7336 und die Zusammensetzung FeS_2 .

2. Gyps. Derselbe krystallisiert aus den Laugen der oxydierend behandelten Sodarückstände in monoklinen Krystallen aus, oft Zwillinge von 1 cm Kantenlänge, und entspricht der Formel $CaSO_4 + 2H_2O$.

3. Trona. Die kalcinierte Ammoniaksoda enthält meist noch saure Karbonat. Aus den Lösungen derselben, die zur Darstellung von Krystallsoda bereitet werden, krystallisiert künstliche Trona von der Zusammensetzung $Na_2H(CO_3)_2 + 2H_2O$ in schönen monoklinen Krystallen aus.

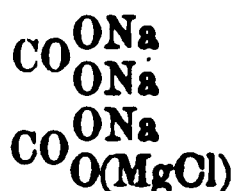
4. Natrium-Magnesium-Chlorokarbonat tritt bei der Verarbeitung stark $MgCl_2$ -haltiger Salzsoolen von Ebensee nach dem SOLVAYverfahren an. Die Verbindung, die in der Natur nicht vorkommt, hat nach den Analysen die Zusammensetzung $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot NaCl$. Verfasser faßt sie jedoch als ein Na_2CO_3 auf, dessen Na zu einem Viertel durch den einwertigen Rest $MgCl$ ersetzt ist, so daß zwischen Soda, Trona und dieser Verbindung folgende Beziehungen bestehen:



Soda



Trona



Natriummagnesium-
chlorokarbonat.

Rosenheim.

Über die Bildung von natürlichen Eisen- und Thonerdephosphaten. — Die Erscheinungen der Fossilienbildung, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 116, 1491—1496.)

Wie früher für die Calciumphosphate (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 481), so zeigt Verfasser jetzt für Thonerde- und Eisenphosphate die Bildung durch Einwirkung von Ammoniumphosphat, entstanden durch Fäulnis aus tierischen Abfällen, an Thonerde und Eisenverbindungen. — Ferner stellt er eine Theorie der Fossilienbildung auf, die im Original einzusehen ist.

Rosenheim.

Beitrag zur Kenntnis der Phosphate von Florida, von M. BUISMAN und A. VAN LINGE. (*Rec. trav. chim.* 11, 286—289.)

Vergl. *diese Zeitschr.* 8, 480.

Über die natürlichen Oxyde des Mangans, 2. Theil: Polianite und Pyrolusite, von M. A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* 9, III, 496—500.)

Analysen von Pyrolusiten von Gießen, Volo, Kernhausen, Platten, Adrianopol, Ilmenau und Polianit von Platten, die stets einen durch Säuren nicht entfernbaren Phosphorsäuregehalt des Materials ergeben, was Verfasser zu der Annahme führt, daß sie aus phosphorsäurehaltigen Medien entstanden sind. *Carl Friedheim.*

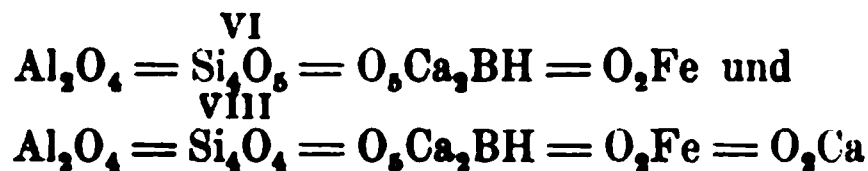
Über den Axinit von l'Oisano, von A. AFFRET und F. GOUNARD. (*Compt. rend.* 116, 1403—1406.)

Krystallographische Bestimmungen.

R. J. Meyer.

Die chemische Natur des Axinit, von H. RHEINECK. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 275.)

RAMMELSBERG stellte für den Axinit die Formel $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{BM}_3\text{HO}_{16}$ auf, während RHEINECK zu den beiden schematischen Axinitformeln



gelangt.

Oscar Piloty.

Über das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, von H. TRAUBE. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 138—142.)

Die chemischen Grundformeln des Turmalins, von H. RHEINECK. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 52—61.)

Hofmann.

Chemische Analyse des Meteoriten von Wawilowka, von P. MELIKOFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1929—1932.)

Die Bestandteile des Meteoriten sind:

Fe 1.79%	FeS	6.82%	Olivin	55.08%
Ni 0.93 „	V ₂ O ₅	0.21 „	Unzersetzbares	} 34.27 „
CO 0.06 „	FeO.Cr ₂ O ₃	0.23 „	Silikat	

Der Olivin hat die originale Zusammensetzung $2(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$, $5(\text{MgO})_2 \cdot \text{SiO}_2$; der nickelreiche metallische Teil hat die Formel NiFe_2 .

Moroht.

Über zwei türkische Meteoriten, von ST. MEUNIER. (*Compt. rend.* 117, 257—258.)

Der Sand der Wüste von Unterägypten, von P. DEHÉRAIN. (*Compt. rend.* 117, 258—261.)

Über die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit, von H. TRAUBE. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 143—149.)

Die Isomorphie des Natriumkarbonats mit dem Natriumsulfit veranlaßt Verfasser zur Annahme der symmetrischen Strukturformel $\text{O} = \text{S} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{array}$.

Hofmann.

Über die spezifischen Gewichte isomorpher Krystalle, von G. WOULF. (*Compt. rend.* 116, 1400—1402.)

Verfasser bestimmt die spezifischen Gewichte verschiedener Reihen isomorpher Salze und kommt zu dem Endergebnis: „Die Massen der krystallinischen Partikel isomorpher Körper sind kommensurabel und nehmen gleiche oder ähnliche Volumina ein.“

Rosenheim.

Bücherschau.

Anleitung zum maßanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium, von Dr. PHIL SPRAUL, Chemiker der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1893.

Die ersten beiden Abschnitte behandeln in kurzen Zügen und zugleich in klarer Weise die zum Titrieren erforderlichen Geräte und Maßflüssigkeiten; die Behandlung dieser Gegenstände ist eine vollkommen elementare, so daß auch

(bezw. a_2 , b_2 , c_2 , d_2) durch die Reflexionsprismen geleitet; sie beleuchten dann dicht nebeneinanderliegende, durch die Linie t getrennte Gesichtsfelder, welche durch eine darüber befindliche Lupe L (oder ein kleines Fernrohr) beobachtet werden können. Hierbei

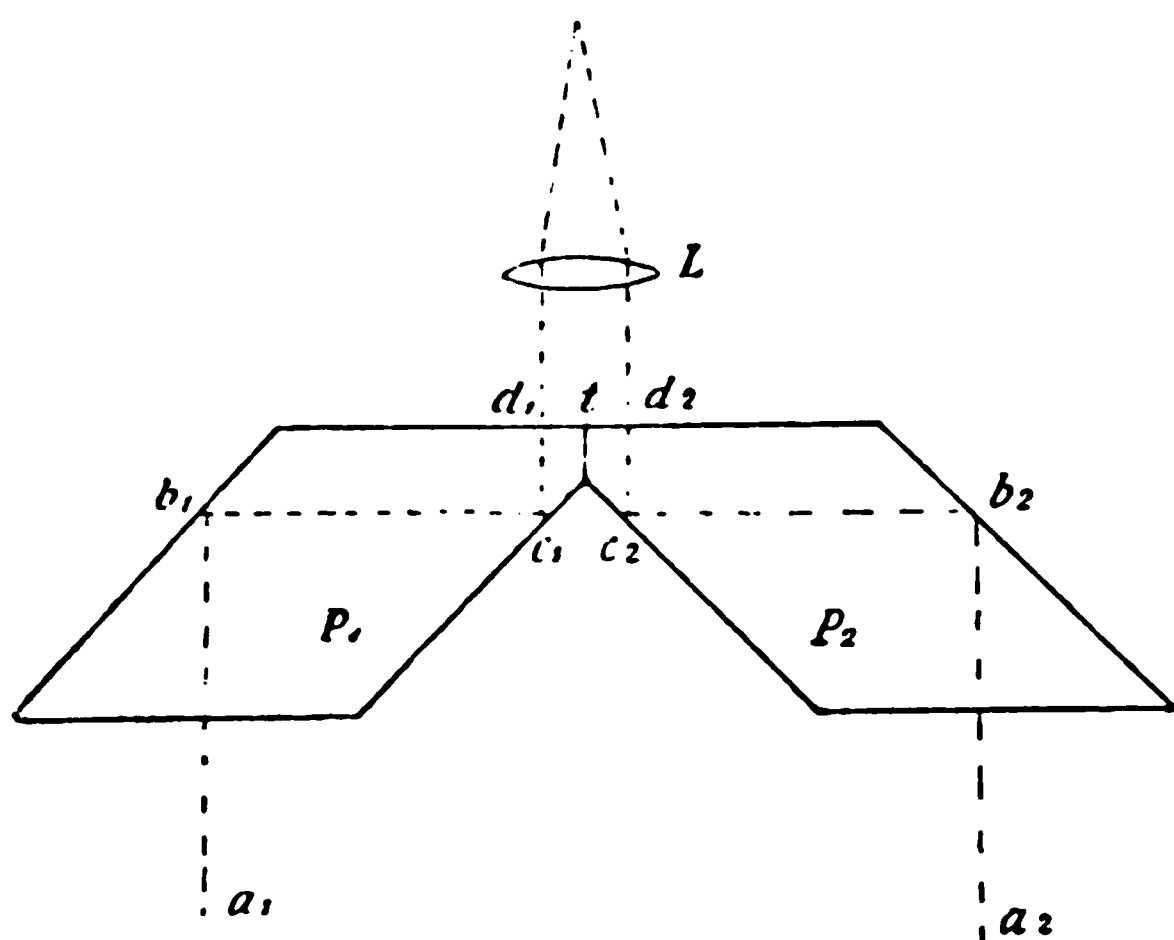


Fig. 1.

wird allgemein als störend empfunden, daß bei Einstellung beider Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit sich doch nicht das ganze Gesichtsfeld als eine in ununterbrochener Gleichmäßigkeit erscheinende Fläche darstellt, sondern daß dieselbe durch die meistens ziemlich

breite Trennungslinie t der beiden Prismen P_1 und P_2 störend unterbrochen ist. So scharf man auch die betreffende Kante der beiden Prismen zu machen bestrebt ist, es wird in Wirklichkeit diese Kante keine mathematische Linie, sondern eine, wenn auch noch so schmale Fläche sein. In der Trennungslinie t stoßen aber zwei solcher Flächen zusammen, welche außerdem noch durch die Lupe L in ihrer Breite vergrößert erscheinen, so daß in der That die Trennungslinie t auch bei gleicher Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes eine Trennung, und zwar eine störende Trennung, zwischen den beiden Hälften bilden muß.

Das Polarisationskolorimeter¹ besitzt diesen Übelstand nicht; hier können die beiden Hälften des Gesichtsfeldes in einer mathematischen Linie zusammenstoßen, und dieser Umstand kommt allerdings der Empfindlichkeit des Instrumentes in hohem Maße zu gute. Jedoch läßt sich dieser Vorteil auch durch Anwendung einfacher Reflexionsprismen erreichen, wenn man sich des von LUMMER und BRODHUN in die Photometrie eingeführten Prinzipes bedient.² Ich habe mich bereits bald nach der Veröffentlichung der darauf bezüg-

¹ G. und H. KRÜSS, *Kolorimetrie etc.*, 17. — H. KRÜSS, *Zeitschr. physik. Chem.* 10, 165 [1892].

² *Zeitsch. f. Instr.-Kunde*, 9, 23 u. 41. (1889.)

Kolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaare.

Von

HUGO KRÜSS.

Mit 4 Figuren im Text.

Sämtliche zu kolorimetrischen Untersuchungen konstruierte Apparate sollen die Bestimmung der Konzentration einer gefärbten Lösung durch Vergleich mit einer zweiten Lösung desselben Körpers von bekanntem Gehalte ermöglichen. Im allgemeinen werden diese beiden Lösungen in zwei Mensuren so nebeneinander aufgestellt, daß das Licht durch die ganze Länge der Flüssigkeit fallen kann, worauf man die Höhe der am stärksten gefärbt erscheinenden Lösung durch irgend ein Mittel so weit verkleinert, daß Färbung und Helligkeit¹ in beiden Mensuren die gleiche zu sein scheint. Da das Lichtabsorptionsvermögen einer gefärbten Flüssigkeitsschicht umgekehrt proportional ihrer Schichtendicke ist, so kann man nach Einstellung beider Flüssigkeitssäulen auf gleiche Helligkeit die Konzentration der Lösung unbekannten Gehaltes finden, denn die Konzentrationen verhalten sich umgekehrt wie die Schichtendicken.²

Die verschiedenen instrumentellen Anordnungen, welche der Kolorimetrie dienen, suchen nun zu bewirken, daß die beiden Lösungen gleichzeitig und nahe nebeneinander, etwa im Gesichtsfelde eines Fernrohres oder einer Lupe, beobachtet werden können. Je unmittelbarer die Begrenzung der zu vergleichenden Gesichtsfelder ist, um so exakter sind die nach vorliegender Methode erreichbaren Resultate.

Diesem Zwecke dienen in der Regel zwei Reflexionsprismen (Fig. 1) P_1 und P_2 , welche oberhalb der mit den zu vergleichenden Lösungen angefüllten Zylinder angeordnet sind. Die aus den Zylindern kommenden Strahlen werden auf dem Wege a_1, b_1, c_1, d_1

¹ Es kommt bei den kolorimetrischen Messungen im wesentlichen auf die Bestimmung gleicher Helligkeiten an. Trotzdem ist die Bezeichnung Kolorimetrie also Farbenmessung, für diese Methoden im Gegensatz zu der reinen Photometrie durchaus berechtigt, da infolge der auswählenden Absorption der gefärbten Lösungen auch die Färbung eine verschiedene sein muß, wenn in beiden Zylindern eines Kolorimeters eine verschiedene Anzahl lichtabsorbierender Molekel ein und derselben Substanz enthalten sind, so daß mit der Erreichung gleicher Helligkeit gleichzeitig die übereinstimmende Färbung beider Flüssigkeitssäulen hergestellt wird.

² Näheres über die kolorimetrischen Methoden s. G. und H. KRÜSS, *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*. Leopold Voss, Hamburg und Leipzig 1891.

(bezw. a_2 , b_2 , c_2 , d_2) durch die Reflexionsprismen geleitet; sie leuchten dann dicht nebeneinanderliegende, durch die Linie getrennte Gesichtsfelder, welche durch eine darüber befindliche Lupe L (oder ein kleines Fernrohr) beobachtet werden können. Hier

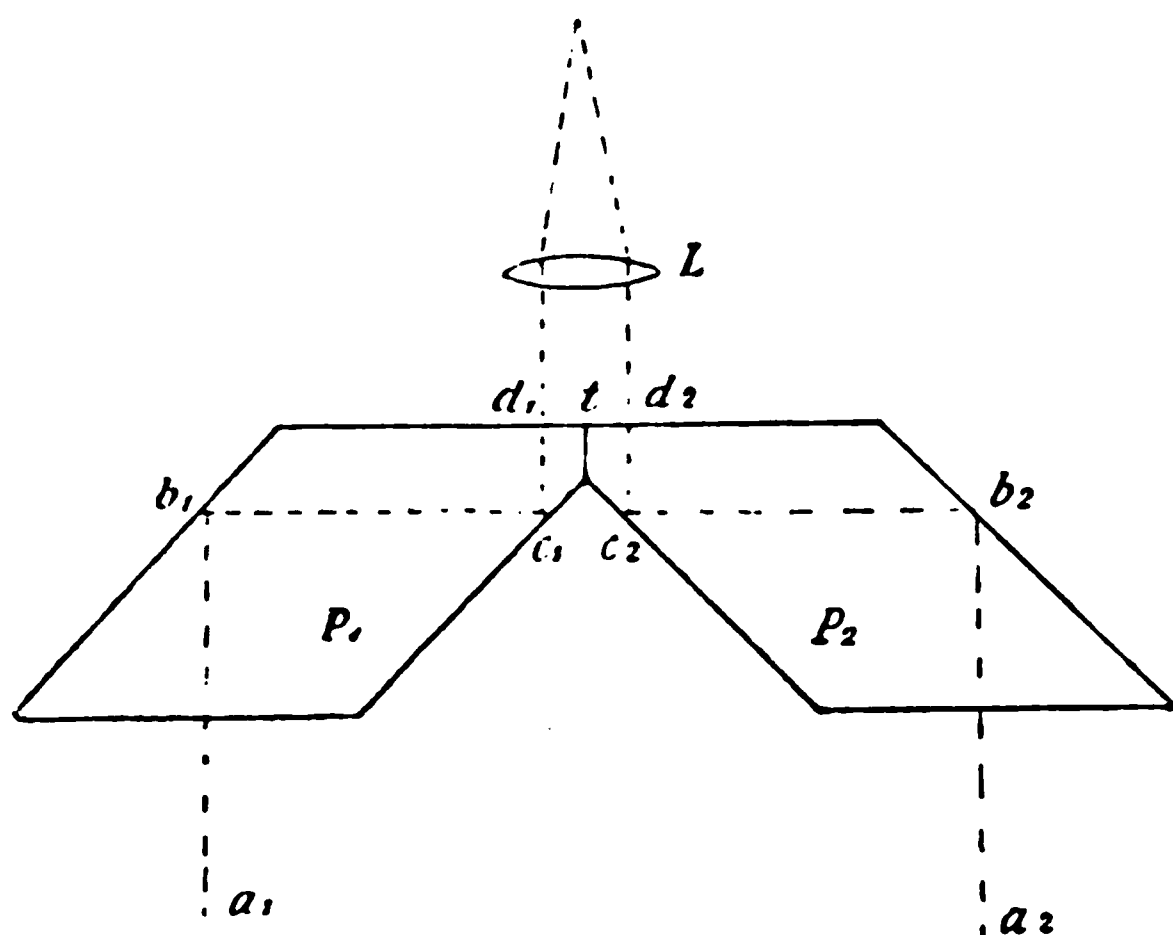


Fig. 1.

wird allgemein störend empfunden, daß bei Einstellung beider Hälften a_1 und a_2 des Gesichtsfeldes eine gleiche Helligkeit sich doch nicht ganz als eine in ununterbrochener Gleichmäßigkeit erscheinende Fläche darstellt, sondern dieselbe durch meistens ziemlich

breite Trennungslinie t der beiden Prismen P_1 und P_2 unterbrochen ist. So scharf man auch die betreffende Kante der beiden Prismen zu machen bestrebt ist, es wird in Wirklichkeit diese Kante keine mathematische Linie, sondern eine, wenn auch noch so schmale Fläche sein. In der Trennungslinie t stoßen also zwei solcher Flächen zusammen, welche außerdem noch durch Lupe L in ihrer Breite vergrößert erscheinen, so daß in der Trennungslinie t auch bei gleicher Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes eine Trennung, und zwar eine störende Trennung zwischen den beiden Hälften bilden muß.

Das Polarisationskolorimeter¹ besitzt diesen Übelstand nicht; hier können die beiden Hälften des Gesichtsfeldes in einer mathematischen Linie zusammenstoßen, und dieser Umstand kommt allerdings der Empfindlichkeit des Instrumentes in hohem Maße zu gute. Jedoch läßt sich dieser Vorteil auch durch Anwendung einfacher Reflexionsprismen erreichen, wenn man sich des von LUMMER und BRODHUN in die Photometrie eingeführten Prinzipes bedient.² Ich habe mich bereits bald nach der Veröffentlichung der darauf bezi-

¹ G. und H. KRÜSS, *Kolorimetrie etc.*, 17. — H. KRÜSS, *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 165 [1892].

² *Zeitsch. f. Instr.-Kunde*, 9, 23 u. 41. (1889.)

lichen Arbeiten damit beschäftigt, dieses Prinzip für die Kolorimetrie nutzbar zu machen, wurde aber durch meine Fürsorge für das Polarisationskolorimeter von der endgültigen Ausarbeitung einer in der Praxis brauchbaren Konstruktion bis vor kurzem abgehalten.

Zunächst konstruierte ich im Jahre 1889 einen Kolorimeter-Aufsatz¹ mit LUMMER-BRODHUNSCHEM Prisma; derselbe war in der Ausstellung der Naturforscherversammlung in Heidelberg ausgestellt und wurde in der Abteilung für Instrumentenkunde dortselbst mit einigen neuen Formen des LUMMER-BRODHUNSCHEN Photometers vorgezeigt. Jedoch stellte die damals von mir gewählte Anordnung an die praktische Herstellung sehr schwierig zu erfüllende Bedingungen und schien mir noch der Verbesserung fähig zu sein, weshalb ich damals von einer weiteren Veröffentlichung über das Instrument absah. Dagegen glaube ich, daß die jetzt von mir gewählte, im folgenden zu beschreibende Konstruktion reif ist, in die Praxis eingeführt zu werden.

Der wesentlichste Teil des Instrumentes besteht naturgemäß in dem LUMMER-BRODHUNSCHEN, in Figur 2 skizzierten, Prismenpaare.

B ist ein gewöhnliches total reflektierendes Prisma mit genau ebener Hypotenusenfläche *be*, während bei dem Prisma *A* nur die Kreisfläche *rs* absolut eben ist, der übrige Teil *qr* und *sp* dagegen eine Kugelzone bildet. Die beiden Prismen werden nun in der Berührungsfläche *rs* so innig

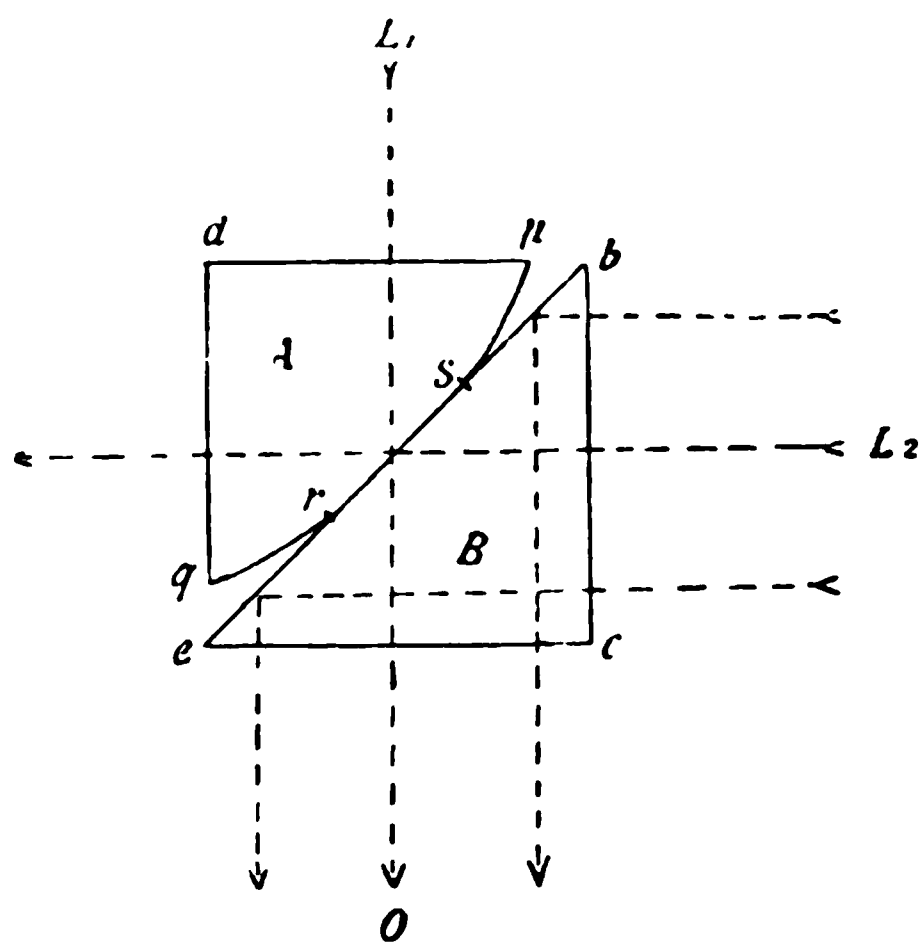


Fig. 2.

gegeneinander geprefst, daß absolut keine Luft mehr dazwischen vorhanden ist; dann wirken die beiden Prismen durch diese Berührungsfläche hindurch wie ein einziges planparalleles Glas, durch welches das Licht ohne Störung hindurchgeht. Das bei *O* befindliche Auge wird also von *L*₁ nur durch die Berührungsfläche *rs* hindurchgegangenes Licht erhalten, dagegen von *L*₂ her nur diejenigen Strahlen, welche an *er* und *sb* total reflektiert werden. Ist das

¹ *Tagebl. d. Naturforsch.-Vers.* 1889, 726. — *Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 9, 363 u. 478. (1889.)

Auge auf die Fläche *ersb* eingestellt, so erblickt es im allgemeinen einen scharf begrenzten, hellen oder dunklen, elliptischen Fleck in einem gleichmäßig erleuchteten Felde. Sind aber die von L_1 und L_2 kommenden Strahlen gleich hell, so erscheint auch der Fleck *rs* in gleicher Helligkeit, wie das ihn umgebende Feld, und die Grenze zwischen beiden verschwindet vollständig, so daß man nur ein ununterbrochenes, gleichmäßig erleuchtetes Feld erblickt.

Dieses Prismenpaar leistet also das von uns Verlangte, daß nämlich die Grenze zwischen den beiden von zwei verschiedenen Lichtquellen beleuchteten Feldern wirklich nur eine mathematische Linie ist, die bei Gleichheit der Felder ganz verschwindet.

Dieses LUMMER-BRODHUNSche Prismenpaar ist nun bei meinem

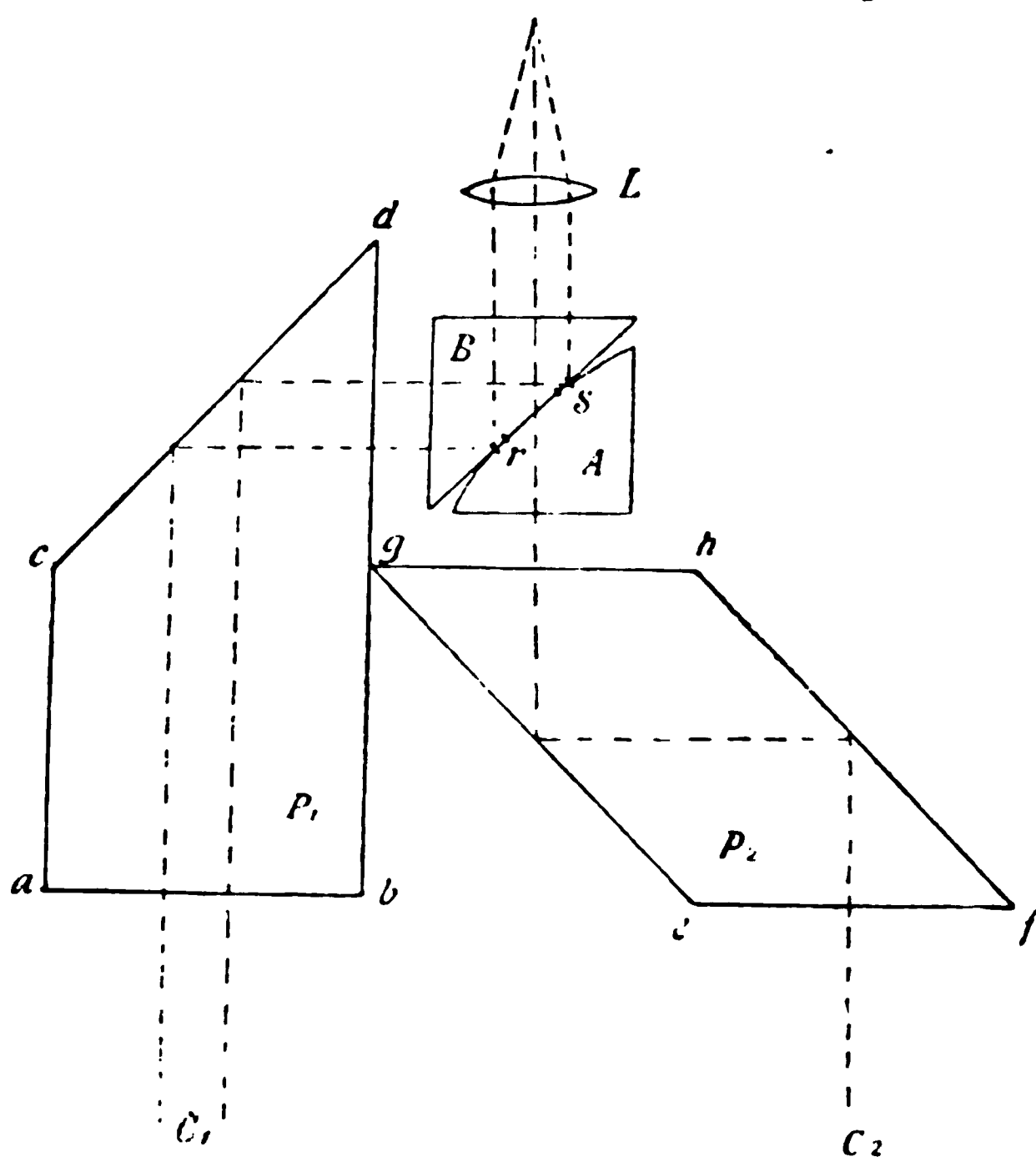


Fig. 3.

neuen Kolorimeter mit zwei anderen Prismenkörpern so verbunden, daß die nach Figur 3 aus dem Zylinder C_1 kommenden Strahlen senkrecht durch die Fläche ab des Prismenkörpers P_1 fallen, an der Fläche cd desselben total reflektiert werden, senkrecht zur Fläche db wieder austreten und an dem äußeren Teile der Hypo-

tenusenfläche des Prismas B nach oben reflektiert werden. Die durch die Flüssigkeit im Zylinder C_2 gegangenen Strahlen dagegen treffen senkrecht auf die Fläche ef des zweiten Prismenkörpers P_2 , werden an dessen beiden Flächen fh und ge total reflektiert, treten senkrecht zur Fläche hg wieder aus und durchsetzen das LUMMER-BRODHUNSche Prismenpaar durch den Mittelkreis rs , in welchem sich beide Prismen A und B berühren.

So unsymmetrisch die Anordnung auf den ersten Blick aussieht, so ist sie optisch doch vollkommen symmetrisch, indem die Weglängen, welche die Strahlen in den Glasprismen P_1 und P_2 zurücklegen, ganz die gleichen sind; ebenso ist die Anzahl der Reflexionen beiderseits die gleiche. Durch die Lupe L wird die Hypotenusenfläche des LUMMER-BRODHUNSCHEN Prismenpaares betrachtet, und dieselbe erscheint in ihrem äußeren Teile erleuchtet durch die aus dem Zylinder C_1 , im zentralen Teile durch die aus dem Zylinder C_2 kommenden Strahlen. Ist die Intensität beider gleich, so verschwindet der zentrale Fleck, und man hat ein gleichmäßig helles Feld vor sich.

Figur 4 giebt noch eine Ansicht des Kolorimetraufsatzes. Der Unterteil mit den Messuren ist gerade so gebildet, wie es sonst bei anderen Kolorimetern, z. B. dem WOLFFSchen, üblich ist.

Vorläufige Beobachtungen mit der beschriebenen Kombination haben gezeigt, daß dieselbe außerordentlich empfindlich ist. Über das Verhältnis der Empfindlichkeit dieser Zusammenstellung mit LUMMER-BRODHUNSCHEM Prismenpaare gegenüber der bisherigen Anordnung zweier Reflexionsprismen geben die Untersuchungen von LUMMER und BRODHUN einigen Anhalt. Sie fanden,¹ daß bei photometrischen Messungen die Empfindlichkeit des LUMMER-BRODHUNSCHEN Prismenpaares dreimal so groß war, als man sie bei Benutzung eines Reflexionsprismas, dessen nicht absolut scharfe Kante eine Trennungslinie zwischen den beiden beobachteten Feldern bildete, erreichen konnte.

Da im Falle des gewöhnlichen Kolorimeters zwei solche Reflexionsprismen mit etwas abgeflachten Kanten zusammenkommen und dadurch die Breite der Trennungslinie verdoppelt wird, so ist hier vor auszusehen, daß der beschriebene Kolorimetraufsatz mit dem LUMMER-BRODHUNSCHEN Prismenpaare dem bisherigen noch mehr als dreimal an Empfindlichkeit überlegen sein wird.

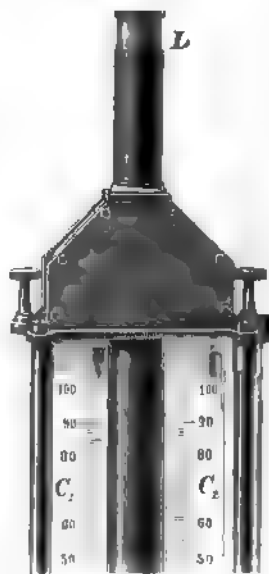


Fig. 4

¹ Näheres s. *Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 9, 49. (1889.)

Hamburg, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1893.

Mit Hülfe dieses Apparates wurden folgende Resultate erhalten. Stets wurden die Substanzen in Platin oder Silberfolie, meistens in erstere, gewickelt. In keinem Falle wirkte das Metall ein; dasselbe behielt seinen vollen Glanz an allen Stellen, die mit der Substanz in Berührung kamen. Mithin sind die beobachteten Wirkungen nur dem Drucke zuzuschreiben.

Silbersulfit war nach einem Drucke von zwei Tagen etwas geschwärzt.

Salicylsaures Silber war nach einem Drucke von zwei Tagen stark geschwärzt.

Silberkarbonat war nach einem etwas längeren Drucke ziemlich schwarz geworden.

Weinsaures Silber wurde nicht angegriffen.

Silberoxyd wurde bei 150° vollständig getrocknet. Ein Stück Platinfolie wurde zum Glühen erhitzt, schnell abgekühlt; eine Probe des Oxydes wurde darin eingewickelt und gewogen. Gewicht = 0.7639 g. Nachdem die Substanz vier Tage lang einem sehr grossen Drucke ausgesetzt war, war das Gewicht nicht verändert.

Eisenoxyd, frisch gefällt und getrocknet. Durch Druck wurde keine Veränderung hervorgebracht und kein Eisenoxydul gebildet.

Kaliumplatinbromid. An den Stellen, wo der Druck am stärksten wirkte, ging die glänzend rote Farbe der Substanz nicht nur oberflächlich, sondern durch die ganze Masse hindurch in Schwarz über.

Ammoniumplatinchlorid. Gelinde, aber deutliche Dunkel-färbung.

Chlorsaures Kali. Wurde diese Verbindung allein dem Drucke ausgesetzt, so trat keine Veränderung ein; es bildete sich nicht die Spur von Chlorkalium. Sowie sie jedoch mit fein gepulvertem Silbernitrat gemischt wurde, bildete sich unter Druck offenbar Silberchlorid. Die Substanz war nicht mehr vollständig in Wasser löslich; es verblieb vielmehr eine reichliche Menge weisser Flocken, die am Lichte sich dunkel färbten.

Quecksilberoxyd verändert sich nur bei sehr hohem Drucke. Es wird dann nur sehr wenig, aber immerhin deutlich dunkler, und scheint diese Veränderung von einem geringen Gewichtsverluste begleitet zu sein, der allerdings nur bei sehr sorgfältiger Wägung nachzuweisen ist.

Der dunkle Anteil löst sich, ebenso wie der Rest, leicht in Essigsäure und besteht demnach wahrscheinlich aus Spuren von Quecksilberoxydul, nicht aus metallischem Quecksilber.

Reduktion der Silberhalogenverbindungen jedoch und die anderen hier zu erörternden Reaktionen beruhen auf einem ganz anderen Prinzip. Die Reaktionen sind alle endothermisch, Energie wird verbraucht, und zwar wird dieselbe als mechanische Kraft zugeführt.

Die Vereinigung von Schraube und Hebel bietet das beste Mittel, einen Druck hervorzubringen. Sorgfältige Erwägungen über die geeignetste Methode, diese Kraft zu verwerten, führten zu der Wahl der Schraubstockform. Es fand sich jedoch kein Schraubstockfabrikant, der es zu übernehmen wagte, Schraubstöcke zu liefern, deren Backen den Druck aushalten konnten, der auf sie wirken mußte, nämlich den eines 3 Fuß langen Stahlhebels, der auf eine Schraube von sechs Windungen per Zoll einwirkte. Ich mußte sie daher unter eigener Aufsicht anfertigen lassen. Von einem Stück zähen gewalzten Stabeisens von 4 Zoll Breite und $1\frac{1}{2}$ Zoll Dicke wurden 18 Zoll lange Stücke abgeschnitten und in geeignete Formen geschmiedet. Wo die Backen ansetzen, wurden sie mit Schweissstahl umkleidet. Geeignete Schrauben waren leicht zu bekommen; jedoch waren die Schraubenmutter gewöhnlich nur 1 Zoll lang, und es war zu befürchten, daß sie die Gewinde abstreifen könnten. Sie wurden daher durch Muttern von 4 Zoll Länge ersetzt, welche mithin den Zug auf 24 Windungen ausübten. Zwei solche Schraubstöcke habe ich seit mehr als einem Jahre in andauernder starker Benutzung, ohne daß sie im geringsten schadhaft geworden sind.

Wirkt man mit einem Hebel von 3 Fuß Länge, gemessen von der Mitte des Schraubenkopfes bis zu dem Ende, wo der Druck ausgeübt wird, auf eine Schraube von sechs Windungen per Zoll ein, so wird die Kraft 1357 mal vervielfältigt. Da man leicht einen Druck von 100 Pfund und sogar noch mehr ausüben kann, so erhält man ohne Schwierigkeiten einen Druck von 135 000 Pfunden. Um die Substanzen, die dem Drucke ausgesetzt werden sollten, vor jeder Berührung, die auf sie einwirken konnte, zu schützen, wurden sie in Platinfolie eingewickelt, die ihrerseits in ein V-förmig gebogenes Stück Kupferblech gelegt wurde. Die Menge Substanz, die dem Drucke ausgesetzt wurde, war $\frac{1}{2}$ Zoll lang und $\frac{1}{4}$ Zoll breit, hatte mithin eine Flächenausdehnung von $\frac{1}{8}$ Quadratzoll. Diese kleine Fläche erlitt also einen Druck von mehr als einer Million Pfund pro Quadratzoll, oder mehr als 70 000 Atmosphären. Von diesem berechneten Drucke muß naturgemäß der durch Reibung eintretende Verlust in Abzug gebracht werden; wie groß derselbe ist, kann nicht bestimmt werden, doch ist er sicher beträchtlich.

Über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide.

Von

KARL SEUBERT.

Einleitung.

Die Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf Jodide, namentlich Kaliumjodid, ist schon früh beobachtet worden und mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. 1849 erwähnt SCHÖNBEIN,¹ daß aus einem trockenen Gemenge von Eisenchlorid und Kaliumjodid schon in der Kälte ziemlich viel Jod frei wird, daß sich aber beim Erwärmen die dicksten Joddämpfe entbinden unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium. Ebenso beobachtete er beim Zusammenbringen sehr konzentrierter Lösungen von Eisenchlorid und Jodkalium, daß sich ein großer Teil des Jodes krystallinisch abschied; er nimmt auch hier die Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium an und stellt den Vorgang, in der Schreibweise der damaligen Zeit, durch die Gleichung dar:



„Es ist“, fährt er fort, „die Bemerkung fast überflüssig, daß ein Äquivalent Eisenoxydes mit einem Äquivalent Jodkaliums vermengt und mit drei Äquivalenten Salzsäure übergossen, bei hinreichend langer Erwärmung in zwei Äquivalente Eisenchlorür, ein Äquivalent Chlorkalium und ein Äquivalent freien Jods sich umsetzen.“ Er erwähnt ferner noch, daß alle von ihm geprüften Eisenoxydsalze, z. B. das Phosphat, Arseniat und Sulfat, sich analog dem Chlorid verhalten.

DUFLOS² hat gleichfalls schon früh diese Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Jodkalium beobachtet und eine titrimetrische Eisenbestimmung darauf gegründet, wobei das freigewordene Jod durch Zinnchlorürlösung weggenommen wurde. Als dann 1853 H. SCHWARZ die Bestimmung des Jodes durch Natriumthiosulfat kennen lehrte, verband F. MOHR³ beide Verfahren zu seiner Methode der Eisen-

¹ *Pogg. Ann.* 78, 517.

² Vergl. BRAUN, *Zeitschr. anal. Chem.* 3, 453.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 113, 260; *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.* 3, 7.

Quecksilberchlorür zeigte keine Veränderung.

Quecksilberchlorid. Sublimat, welches ganz frei von Kalomel war, das sich sonst oft im Handelsprodukte findet, wurde einem starken Drucke ausgesetzt und dann mit Ammoniak behandelt. Da keine Schwarzfärbung eintrat, war offenbar keine Reduktion erfolgt.

Quecksilberjodid. Wurde rotes Quecksilberjodid einem sehr starken Drucke ausgesetzt, so wurde es viel dunkler, und an den Stellen, die den stärksten Druck aushielten, sogar ganz schwarz. Trotzdem scheint kein Jod in Freiheit gesetzt zu sein, denn es konnte keins durch Alkohol extrahiert werden.

Quecksilberoxychlorid. 2HgO , HgCl_2 . Starker Druck verursachte bedeutende Dunkelfärbung.

Unterschwefligsaures Natron. Wird schon durch mäßigen Druck zu einem durchsichtigen Kuchen zusammengedrückt, ohne jedoch irgend welche Veränderung zu erleiden.

Zu den hier aufgezählten Reaktionen gehört noch das in der früheren Mitteilung beschriebene Verhalten der drei Silberhalogenverbindungen; dieselben nehmen schon bei geringem Drucke eine schwarze Färbung an. Sogar das Jodid verhält sich so.

Obgleich in allen diesen Fällen die Dunkelfärbung ganz deutlich wird, ist doch die Menge der angegriffenen Substanz sehr gering, und es bereitet daher in vielen Fällen Schwierigkeiten, durch Reaktionen die Natur der gebildeten Verbindungen nachzuweisen. In einigen Fällen gelingt dies trotzdem, und man kann mit Fug und Recht annehmen, daß viele Salze leicht reduzierbarer Metalle, besonders des Silbers, Quecksilbers und Platins, durch Druck eine Reduktion erleiden. Solche Reaktionen sind endothermisch, und daraus folgt, daß mechanische Kraft solche Reaktionen hervorbringen kann, die Energie verbrauchen, und zwar führt die mechanische Kraft genau ebenso Energie zu, wie Licht, Wärme und Elektrizität in analogen Fällen.

Die zweite Mitteilung wird weitere Beweise für diese Schlüsse bringen.

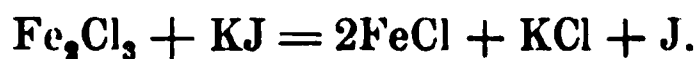
Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1893.

Über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide.

Von
KARL SEUBERT.

Einleitung.

Die Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf Jodide, namentlich Kaliumjodid, ist schon früh beobachtet worden und mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. 1849 erwähnt SCHÖNBEIN,¹ daß aus einem trockenen Gemenge von Eisenchlorid und Kaliumjodid schon in der Kälte ziemlich viel Jod frei wird, daß sich aber beim Erwärmen die dicksten Joddämpfe entbinden unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium. Ebenso beobachtete er beim Zusammenbringen sehr konzentrierter Lösungen von Eisenchlorid und Jodkalium, daß sich ein großer Teil des Jodes krystallinisch abschied; er nimmt auch hier die Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium an und stellt den Vorgang, in der Schreibweise der damaligen Zeit, durch die Gleichung dar:



„Es ist“, fährt er fort, „die Bemerkung fast überflüssig, daß ein Äquivalent Eisenoxydes mit einem Äquivalent Jodkaliums vermengt und mit drei Äquivalenten Salzsäure übergossen, bei hinreichend langer Erwärmung in zwei Äquivalente Eisenchlorür, ein Äquivalent Chlorkalium und ein Äquivalent freien Jods sich umsetzen.“ Er erwähnt ferner noch, daß alle von ihm geprüften Eisenoxydsalze, z. B. das Phosphat, Arseniat und Sulfat, sich analog dem Chlorid verhalten.

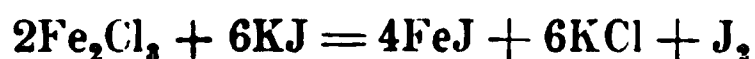
DUFLOS² hat gleichfalls schon früh diese Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Jodkalium beobachtet und eine titrimetrische Eisenbestimmung darauf gegründet, wobei das freigewordene Jod durch Zinnchlorürlösung weggenommen wurde. Als dann 1853 H. SCHWARZ die Bestimmung des Jodes durch Natriumthiosulfat kennen lehrte, verband F. MOHR³ beide Verfahren zu seiner Methode der Eisen-

¹ *Pogg. Ann.* 78, 517.

² Vergl. BRAUN, *Zeitschr. anal. Chem.* 3, 453.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 113, 260; *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.* 3, 7.

bestimmung. Im gleichen Jahre erweiterte C. D. BRAUN¹ das Verfahren zu einer Bestimmung der Salpetersäure, indem er das Nitrat in salzsaurer Lösung auf Eisenchlorür einwirken liefs und das entstandene Chlorid nach MOHR mittelst Jodkalium und Thiosulfat bestimmte, wobei einige zweckmäßige Änderungen an dem Verfahren MOHRS angebracht wurden. So arbeitete BRAUN mit schwach salzsaurer Lösung und geringem Volum und fügte auf 0.1 g Eisen 0.5 bis 1 g Jodkalium zu; die Mischung wurde im verschlossenen Stöpselglas etwa 15 bis 20 Minuten im Wasserdampfe auf 50 bis 60° erwärmt. Die Titrierung bewirkt BRAUN in der wieder erkalteten Lösung. Die vollständige Umsetzung verläuft nach ihm gemäß der Gleichung



oder, in neuer Schreibweise:



Hiernach sind für 2Fe oder 111.76 Teile Eisen mindestens 6KJ oder 993.42 Teile Kaliumjodid erforderlich, auf 0.1 g Eisen also 0,888 g Jodkalium. Die Thatsache, daß BRAUN schon mit 0.5 g Kaliumjodid eine der Gesamtmenge des Eisens entsprechende Abscheidung von Jod erhielt, beweist jedoch, daß die Umsetzung nicht notwendig nach obiger Gleichung verlaufen muß, sondern auch bei weniger als 3 Mol. KJ auf 1 Mol. FeCl₃ eine vollständige sein kann.

Das BRAUNSche Verfahren ist im wesentlichen bis heute beibehalten worden; so empfiehlt auch FRESSENIUS² die Anwendung relativ konzentrierter, schwach salzsaurer Eisenlösungen, starken Überschufs an Kaliumjodid (schon von STRENG³ empfohlen), Erwärmen auf 50 bis 60° während 15 bis 20 Minuten und Titrieren des Jodes in der erkalteten Lösung.

Über den Einfluß der relativen Mengen der aufeinander wirkenden Stoffe, sowie die Abhängigkeit der Reaktion von einigen anderen Bedingungen, wie Temperatur und Verdünnung, liegen gleichfalls schon Beobachtungen aus früherer Zeit vor.

So hat namentlich C. MOHR⁴ den Einfluß der Verdünnung auf den Prozeß untersucht. Er beobachtete, daß bei mäßig konzentrierten Lösungen von Eisenchlorid und reichlichen Mengen von

¹ *Journ. pr. Chem.* 81. 421; s. a. *Zeitschr. anal. Chem.* 3, 452.

² *Quantit. Analyse*, 6. Aufl., I. Bd., 291, woselbst auch eine kurze Übersicht über die Entwicklung der Methode.

³ *Pogg. Ann.* 94, 493.

⁴ *Ann. Chem. Pharm.* 105, 53.

Als einfachste Form des Problems bot sich natürlich die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff, und ich habe das Studium derselben in Gemeinschaft mit Herrn A. DORRER in Angriff genommen. Wir suchten zunächst den Einfluß festzustellen, welchen die Zeit, die wirkenden Massen der beiden Salze, die Verdünnung und die Temperatur hierbei ausüben; im Anschluß daran wurde das Wesen des Prozesses und seine Umkehrung untersucht. Die Arbeit ist abgeschlossen und wird den Gegenstand der nächsten Mitteilung bilden. Für die naheliegende Ausdehnung des Themas auf andere Ferrisalze und andere Jodide sind gleichfalls schon Versuche im Gange.

Tübingen, September 1893.

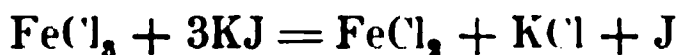
Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1893.

andererseits aber aus freiem Jod und Eisenjodür sich wieder Jodid regenerieren kann. Dafs in der That Jod von Eisenoxydullösungen unter gewissen Bedingungen wieder aufgenommen wird, haben TOPF¹ und STORTENBEKER² gezeigt; auf ihre diesbezüglichen Angaben soll in einer späteren Mitteilung noch näher eingegangen werden.

Anläßlich einer Untersuchung über die jodometrische Gehaltsbestimmung der officinellen Eisenpräparate des Arzneibuches für das Deutsche Reich habe ich³ eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, welche gleichfalls darthun, dafs die Menge des Kaliumjodids, der freien Säure, der Grad der Verdünnung, die Temperatur und namentlich auch die Zeit einen starken Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausüben. Es schien mir wünschenswert, die Art und Gröfse dieses Einflusses für die einzelnen Faktoren durch systematisch durchzuführende Versuchsreihen festzustellen, eine Frage, zu deren Beantwortung das vorhandene spärliche Versuchsmaterial längst nicht ausreicht. Es war ferner von einer solchen Untersuchung Aufschluß über einige weitere Fragen zu erhoffen, so über die Umkehrbarkeit des Prozesses und über den hierbei sich abspielenden Vorgang, und nicht zuletzt über das Wesen der Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodide, also den hier als Hauptreaktion in Betracht kommenden Vorgang. Hinsichtlich desselben stehen sich zwei Ansichten gegenüber. Die eine, heute wohl vorwiegend herrschende, nimmt den Verlauf der Reaktion entsprechend der Gleichung⁴



an, wonach also 1 Mol. KJ auf 1 Mol. FeCl_3 genügen würde, während nach der zweiten der Prozeß gemäß der Gleichung



verläuft, mithin auf 1 Mol. FeCl_3 3 Mol. KJ erforderlich sind und nur ein Drittel des als Jodid zugefügten Jodes in Freiheit gesetzt wird. Obschon direkte Beobachtungen gegen diese Annahme sprechen, hat dieselbe doch bis in die neueste Zeit Verfechter gefunden;⁵ ich glaube jedoch in einer nächsten Abhandlung zeigen zu können, dafs sie nicht haltbar ist und dafs die der ersten Gleichung entgegengehaltenen Widersprüche sich befriedigend lösen lassen.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 299.

² *Zeitschr. anal. Chem.* **29**, 276.

³ *Arch. der Pharm.* **230**, 241.

⁴ Der Einfachheit halber ist hier und später stets die Formel FeCl_3 statt Fe_2Cl_6 gebraucht.

⁵ CARNEGIE, *Chem. News* **60**, 87 (1889).

wasserfreiem Eisenchlorid (von Kahlbaum in Berlin bezogen) auf ein Liter. Der Gehalt dieser Lösung an Eisen wurde durch Gewichtsanalyse ermittelt, sodann annähernd auf das berechnete Volum verdünnt und in dieser Lösung nun sowohl der Eisengehalt als der Chlorgehalt wiederholt gewichtsanalytisch bestimmt. Auf Grund dieser zweiten Bestimmung wurde die Lösung auf den richtigen Eisengehalt gebracht und zugleich, da der Chlorgehalt nicht genau dem Verhältnis $3\text{Cl}:\text{Fe}$ entsprach, sondern etwas geringer war, das Eisenchlorid mithin etwas Oxychlorid enthielt, die fehlende Menge Chlor in Form von Normalsalzsäure zugegeben, wovon etwa 6 ccm auf ein Liter der Lösung genügten.

Hervorgehoben sei noch, daß sich das verwendete Eisenchlorid frei von Oxydulsalz und von ungebundenem Chlor erwiesen hatte.

$\frac{1}{10}$ Normal-Kaliumjodidlösung

wurde durch Auflösen von 16.557 g zerriebenem und getrockneten reinem, jodsäurefreiem Kaliumjodid (ebenfalls von Kahlbaum in Berlin bezogen) auf ein Liter dargestellt. 1 ccm dieser Lösung enthält 0.016557 g KJ.

Zur Titrierung des ausgeschiedenen Jodes diene

$\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung,

erhalten durch Auflösen von 24.762 g durch wiederholte Krystallisation gereinigtem Natriumthiosulfat zum Liter. 1 ccm enthält 0.024762 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und entspricht 0.012654 g Jod.

Das Abmessen der Thiosulfatlösung geschah in einer Bürette mit weißer Rückwand und ERDMANNSchem Schwimmer, die mittels der Lupe noch Ablesungen auf $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ ccm gestattete. Bei der Titrierung wurde Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung des Indikators zugegeben und der Überschuss mit $\frac{1}{100}$ normaler, auf die Thiosulfatlösung gestellter Jodlösung zurücktitriert. Als Indikator diene eine dünne, filtrierte Auflösung von

Stärkekleister.

2 g Weizenstärke wurden in etwa 100 ccm kaltem Wasser aufgeschlämmt und die trübe Flüssigkeit in ein Liter siedendes Wasser eingegossen; nach erfolgter Verkleisterung wurde die ganze Flüssigkeit auf ein großes Faltenfilter gebracht. Zusätze zur Erhöhung der Haltbarkeit, wie Kochsalz u. dgl., wurden nicht gemacht, um keine weiteren Stoffe in die Reaktionsmischung einzuführen.

Auch in den Fällen, in welchen das freie Jod erst mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt wurde, setzte man zur Kontrolle bei der Titrierung desselben noch Stärkelösung zu.

Die Ausführung der Versuche

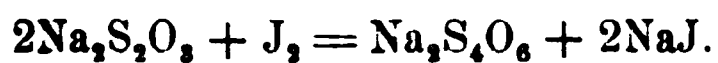
geschah in der Weise, daß die Lösungen der in Wechselwirkung zu setzenden Mengen beider Stoffe in durch Glasstopfen verschließbare Flaschen gebracht und nun unter den bestimmten äußeren Versuchsbedingungen sich selbst überlassen wurden. Die Größe der Gläser wurde so gewählt, daß die Mischung dieselben nahezu anfüllte, um so den oxydierenden Einfluß der Luft möglichst zu verringern. Bei länger dauernden Versuchen wurde außerdem durch Vergießen der Stopfen mit Paraffin der Luftzutritt von außen verhindert.

Um während der Versuchsdauer größere Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurden die Gläser sofort nach der Beschickung in ein Wasserbad eingesetzt; für die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur diente hierzu ein von Leitungswasser durchströmtes Becken, das stets zwischen 8 und 11° zeigte.

Nach Ablauf der für den einzelnen Versuch bestimmten Zeit wurde das ausgeschiedene Jod titriert. In vielen Fällen konnte diese Titrierung unmittelbar in der Reaktionsmischung geschehen und wurde dann in der Stöpselflasche selbst ausgeführt. Zuweilen jedoch war dies nicht angängig, und zwar aus verschiedenen Gründen.

In den Versuchen, in welchen Kaliumjodid in relativ geringer Menge neben viel Eisenchlorid zugegen war, schied sich das Jod oft in fester Form aus und setzte sich dann nur langsam mit der Natriumthiosulfatlösung um. Es erwies sich hier als zweckmäßig, das freigewordene Jod mit Schwefelkohlenstoff auszuschütteln und in dieser Lösung zu titrieren.

Sodann machte sich in den Versuchen mit starkem Überschufs an Eisenchlorid noch ein anderer Umstand störend bemerkbar. Bekanntlich bildet sich bei der Umsetzung zwischen Jod und Thiosulfat neben Tetrathionat auch Jodid nach der Gleichung:



Dadurch wurde während der Titrierung des abgeschiedenen Jodes in der Reaktionsmischung das Verhältnis zwischen Eisensalz und Jodid fortwährend in dem Sinne verschoben, daß aus dem freien Jod wieder Jodid regeneriert wurde.

Der Einfluß dieser Fehlerquelle erwies sich nun in den meisten Fällen so gering, daß er außer Acht gelassen werden konnte, war aber dort, wo ein größerer Überschufs an Ferrisalz zugegen war, recht erheblich, indem das neu entstandene Jodid wieder auf das noch vorhandene Ferrisalz einwirkte, wodurch die Resultate zu hoch

ausfallen mußten. Auch hier erwies sich das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff als notwendig. Wie groß der Einfluß der gedachten Fehlerquelle zuweilen sein konnte, ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

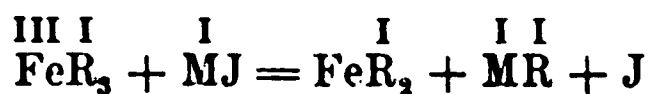
10 ccm $\frac{1}{10}$ n-KJ + 70 ccm H_2O + 20 ccm $\frac{1}{10}$ n- $FeCl_3$ = 100 ccm Volum.

Zeit	Gefund. Prozente Jod bei direkter Titration.	Gefund. Proz. Jod beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.
1 h	54.6	49.0
3 h	65.5	59.7
4 h	70.3	62.1
5 h	71.4	62.1
8 h	72.6	65.0
16 h	74.2	69.0

Auch bei sehr rasch verlaufender Reaktion, wie solches namentlich bei sehr kurzer Versuchsdauer der Fall war, war das Ausschütteln des freien Jodes mit Schwefelkohlenstoff vorteilhaft, da so der Prozeß wenigstens annähernd zum Stillstand gebracht werden konnte, während er andererseits bei direkter Titrierung auch bei möglichst beschleunigter Arbeit sozusagen unter den Händen weiter ging.

Die Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse.

Den Versuchen wurde, wie oben erwähnt, der Gedanke zu Grunde gelegt, daß die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden nach der Gleichung



verlaufe, worin R ein einwertiges Säureradikal oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen, M aber ein einwertiges Metall oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen oder auch ein Atom Wasserstoff bedeutet.

Die Versuche wurden nun in der Weise verändert, daß entweder eine Molekel FeR_3 mit einer wachsenden Zahl von Molekeln MJ zusammengebracht wurde, oder umgekehrt auf je eine Molekel MJ eine zunehmende Zahl von Molekeln FeR_3 einwirkten. Wie leicht zu sehen ist, konnte in beiden Versuchsreihen höchstens ein Atom Jod in freiem Zustande abgeschieden werden. Da bei den einzelnen Versuchen die Molekulargewichte der betreffenden Körper in Milligrammen in Anwendung kamen, so konnte nach obiger Gleichung höchstens 1 Atom Jod in Milligrammen oder 0.12654 g frei werden; diese erfordern zur Bindung ein Molekulargewicht Natriumthiosulfat ausgedrückt in Milligrammen, entsprechend 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natrium-

Thiosulfatlösung. Der besseren Übersicht wegen wurde die Menge des freigewordenen Jodes ausgedrückt in Prozenten der höchsten theoretisch möglichen Menge desselben. Da 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung einem Atom freiem Jod oder 100 Prozent entsprechen, so geschah diese Umrechnung einfach dadurch, daß die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung mit 10 multipliziert wurde.

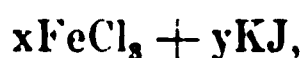
Die Beobachtungswerte und die daraus abgeleiteten Prozentzahlen sind unten tabellarisch zusammengestellt und die Prozentzahlen außerdem der Übersichtlichkeit wegen in Kurven ausgedrückt.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Resultate der Titrierung mit unvermeidlichen und bisweilen nicht unerheblichen Fehlern behaftet sein werden. Dieselben sind zum Teil schon oben berührt worden; es gehört hierher das Weiterschreiten der Reaktion während der Titrierung, die Störung des Gleichgewichtszustandes durch Entziehung von freiem Jod, sei es nun durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder durch Bindung desselben mittelst Natriumthiosulfat, sowie durch Bildung von Natriumjodid beim Titrieren mit Thiosulfat. Sodann ist zu berücksichtigen, daß bei der oft sehr geringen Menge an $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, die zur Bindung des freien Jodes erforderlich war, die Ablesungsfehler schon ins Gewicht fallen. Die Versuchsfehler dürften jedoch im allgemeinen 1 % nicht überschreiten und nur in einzelnen Fällen einen größeren Betrag erreichen.

Der Einfluß der Zeit und der Masse auf den Verlauf der Reaktion.

Um den Einfluß der Zeit auf den Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid näher kennen zu lernen, mußten die Versuche bei einer Konzentration ausgeführt werden, bei der der Prozeß langsam genug verläuft, um hinreichend genau durch Messung verfolgt zu werden, und andererseits sollte auch wieder den Verhältnissen thunlichst Rechnung getragen werden, wie sie bei Anwendung der Methode zu analytischen Zwecken in der Regel vorliegen.

Vorversuche ergaben, daß bei Anwendung von Eisenchlorid und Kaliumjodid in $\frac{1}{100}$ normaler Lösung der Verlauf der Reaktion sich noch bequem durch den Versuch verfolgen läßt. Es wurden daher die Verhältnisse so gewählt, daß die aufeinander wirkenden Massen



ausgedrückt in Milligrammen, in 100 ccm Gesamtvolumen der Lösung aufeinander einwirkten.

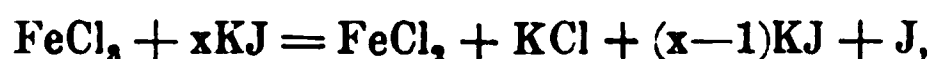
Zu diesem Zwecke wurden für je ein Äquivalent FeCl_3 , bzw. KJ, 10 ccm der $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen abgemessen und durch Zusatz von Wasser das Gesamtvolumen auf 100 ccm gebracht.

Auch diese Abmessungen geschahen ausnahmslos mittelst genauer Büretten.

Es zeigte sich bald, daß die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Jodiden bei der gewählten Verdünnung der Lösungen unter Umständen eine erhebliche Zeit zur Erreichung eines Endzustandes bedarf, und so erschien es geboten, den zeitlichen Verlauf des Prozesses bei verschiedenen Massen der aufeinander wirkenden Stoffe festzustellen, um so die Endzustände kennen zu lernen und damit eine Vergleichung derselben untereinander zu ermöglichen.

Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Kaliumjodid auf je ein Äquivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum.

Die nachstehenden Versuchsreihen wurden unternommen zu dem Zweck, die Wirkung festzustellen, welche ein Überschufs von Kaliumjodid auf den zeitlichen Verlauf und den Endzustand der Reaktion ausübt. Es wurden hierbei in Wechselwirkung gebracht:



wobei x den Wert 1, 2, 3, 4, 5 und 10 hatte.

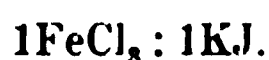
Die Ausführung geschah stets in der Weise, daß 10 ccm Eisenchloridlösung (entsprechend 1 Mol. FeCl_3 in Milligrammen), sowie die gewünschte Menge Kaliumjodid in Lösung abgemessen, bzw. in fester Form abgewogen, und sodann durch Wasserzusatz das Gesamtvolumen auf 100 ccm gebracht wurde. Hierbei wurde jedoch die Eisenchloridlösung erst mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt und dann erst Kaliumjodidlösung unter Umschwenken zugefügt, um eine Einwirkung der konzentrierteren Lösungen aufeinander zu vermeiden. Die Titrierung des ausgeschiedenen Jodes geschah hier durchweg „direkt“, also ohne vorheriges Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Zur Ersparung von Raum folgen nachstehend nur die Ergebnisse der Versuchsreihe I, bei welcher je eine Molekel Eisenchlorid und eine Molekel Kaliumjodid aufeinander einwirkten, in vollständiger Wiedergabe. Die Versuche der übrigen Reihen sind in entsprechender Weise angeordnet worden.

In der ersten Spalte findet sich unter „Zeit“ die Versuchsdauer in Stunden, bzw. Minuten angegeben, in der zweiten Spalte die

Anzahl der zur Bindung des abgeschiedenen Jodes verbrauchten CC $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, in der dritten die Menge des freigewordenen Jodes, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch möglichen höchsten Menge von einem Milligrammäquivalent Jod. Die vierte Spalte enthält die Differenz der in je zwei aufeinander folgenden Versuchen gefundenen Jodmenge in Prozenten freien Jodes; in der letzten Spalte findet sich die hieraus berechnete mittlere stündliche Reaktionsgeschwindigkeit in dem betreffenden Zeitintervall.

Versuchsreihe I.



10 ccm $\frac{1}{10}$ n-KJ + 80 ccm H_2O + 10 ccm $\frac{1}{10}$ n- FeCl_3 = 100 ccm Volum.

Jodbestimmung: Durch direkte Titration.

Temperatur = 11°.

Zeit	CC $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Freies Jod in Proz. der der theoret. Menge	Zunahme an freiem Jod	Stündl. Zu- wachs an freiem Jod.
15 Min.	2.79	27.9	27.9	111.6
30 "	3.20	32.0	4.1	16.4
1 St.	3.76	37.6	5.6	11.2
1.5 "	4.04	40.4	2.8	5.6
2 "	4.25	42.5	2.1	4.2
2.5 "	4.39	43.9	1.4	2.8
3 "	4.55	45.5	1.6	3.2
3.5 "	4.71	47.1	1.6	3.2
4 "	4.77	47.7	0.6	1.2
4.5 "	4.90	49.0	1.3	2.6
5 "	4.97	49.7	0.7	1.4
5.5 "	5.00	50.0	0.3	0.6
6 "	5.10	51.0	1.0	2.0
7 "	5.23	52.3	1.3	1.3
8 "	5.37	53.7	1.4	1.4
9 "	5.40	54.0	0.3	0.3
15 "	5.65	56.5	2.5	0.4
16 "	5.69	56.9	0.4	0.4
16.5 "	5.70	57.0	0.1	0.2
17 "	5.70	57.0	0.0	0.0
18 "	5.75	57.5	0.5	0.5
19 "	5.78	57.8	0.3	0.3
19.5 "	5.79	57.9	0.1	0.2
24 "	5.89	58.9	1.0	0.2
43 "	5.99	59.9	1.0	0.05
46 "	5.97	59.7	0.2	—

Es folgten nun die Versuchsreihen:

- II. $1\text{FeCl}_3 + 2\text{KJ} = 20\text{ccm}^{1/10\text{n-KJ}} + 70\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.
 III. $1\text{FeCl}_3 + 3\text{KJ} = 30\text{ccm}^{1/10\text{n-KJ}} + 60\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.
 IV. $1\text{FeCl}_3 + 4\text{KJ} = 40\text{ccm}^{1/10\text{n-KJ}} + 50\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.
 V. $1\text{FeCl}_3 + 5\text{KJ} = 50\text{ccm}^{1/10\text{n-KJ}} + 40\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.
 VI. $1\text{FeCl}_3 + 10\text{KJ} = 50\text{ccm}^{1/5\text{n-KJ}} + 40\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.

Die Ergebnisse aller sechs Versuchsreihen sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt, und zwar enthält die erste Tabelle die bei verschiedener Versuchsdauer und verschiedener Masse des Kaliumjodids durch ein und dieselbe Menge Eisenchlorid in Freiheit gesetzten Mengen Jod, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch höchsten möglichen Menge von 1 Atom Jod auf 1 Mol. Eisenchlorid, hier also von 1 Milligramm-Atom Jod oder 0.12654 g.

In der zweiten Tabelle findet sich der hieraus (entsprechend wie oben bei Versuchsreihe I) berechnete stündliche Zuwachs an freiem Jod, ebenfalls ausgedrückt in Prozenten der theoretischen Menge von 1 Atom Jod auf 1 Mol. Eisenchlorid.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten
der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Eisenchlorid:

Zeit	1KJ	2KJ	3KJ	4KJ	5KJ	10KJ
15 Min.	27.9	50.4	62.5	74.5	79.7	93.4
30 "	32.0	54.4	67.1	79.0	85.5	95.8
1 St.	37.6	59.8	73.9	82.8	89.6	96.5
1.5 "	40.4	63.7	78.5	85.4	—	—
2 "	42.5	66.1	81.4	87.7	92.4	96.1
3 "	45.5	69.5	85.4	89.9	94.7	—
4 "	47.7	72.5	87.1	91.4	—	—
5 "	49.7	73.8	87.3	92.4	94.8	—
6 "	51.0	75.6	87.7	92.6	94.3	96.0
7 "	52.3	76.3	89.8	92.6	—	—
8 "	53.7	76.9	90.5	93.4	—	96.0
15 "	56.5	—	—	—	—	95.8
16 "	56.9	82.3	—	—	95.1	—
17 "	57.0	83.2	92.0	93.8	—	—
18 "	57.5	83.3	—	—	—	—
19 "	57.8	—	91.8	—	—	—
22 "	—	—	—	93.8	—	—
24 "	58.9	—	91.7	94.1	—	—
41 "	—	86.1	—	—	—	96.0
42 "	—	86.5	—	—	—	96.1
43 "	59.9	—	—	—	—	—

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Eisenchlorid:

Für das Zeitintervall	1KJ	2KJ	3KJ	4KJ	5KJ	10KJ		
0—15 Min.	111.6	201.6	250.0	298.0	318.8	373.6		
15—30 "	16.4	16.0	18.4	18.0	23.2	9.6		
30'—1 St.	11.2	10.8	13.6	7.6	8.2	1.4		
1—1.5 "	5.6	5.8	9.2	5.2	} 2.8 }	} —0.4 }		
1.5—2 "	4.2	4.8	5.8	4.6				
2—3 "	3.0	3.4	4.0	2.2	2.3			
3—4 "	2.2	3.0	1.7	1.5	} 0.05 }	} —0.02 }		
4—5 "	2.0	1.3	0.2	1.0				
5—6 "	1.3	1.8	0.4	0.2				
6—7 "	1.3	0.7	2.1	0.0	—	0.0		
7—8 "	1.4	0.6	0.7	0.8	} 0.08 }	0.0		
8—15 "	0.4	} 0.6 }	} 0.1 }	} 0.04 }		}	—0.03	
15—16 "	0.4							
16—17 "	0.1	0.8	} —0.1 }	} 0.0 }	—	0.0		
17—18 "	0.5	0.1			—	0.0		
18—19 "	0.3	} 0.1 }	} —0.02 }		} 0.15 }	—	0.0	
19—22 "	} 0.2 }			}		}	—	} 0.0 }
22—24 "								
24—41 "	} 0.05 }	0.4	—	—	—	0.0		
41—42 "			—	—	—	0.1		
42—43 "			—	—	—	—	—	

Es heißt das also, daß die Abscheidung des freien Jods innerhalb des angegebenen Zeitintervalls für jede Stunde um die beigesetzte Anzahl Prozente der theoretischen Menge (von 1 Atom J auf 1 Mol. FeCl_3) zunehmen würde, wenn der Prozeß in der gleichen Schnelligkeit weiter verlief. So werden bei einem Verhältnis von $1\text{FeCl}_3 : 3\text{KJ}$ in 15 Minuten schon 62.5% des Jodes frei, bei unverminderter Schnelligkeit des Weiterschreitens der Reaktion in einer Stunde also $4 \times 62.5 = 250.0\%$ hypothetisch; die höchste mögliche Abscheidung von 100% wäre erreicht, wie sich aus der Proportion

$$60' : 250 = x : 100; x = 24'$$

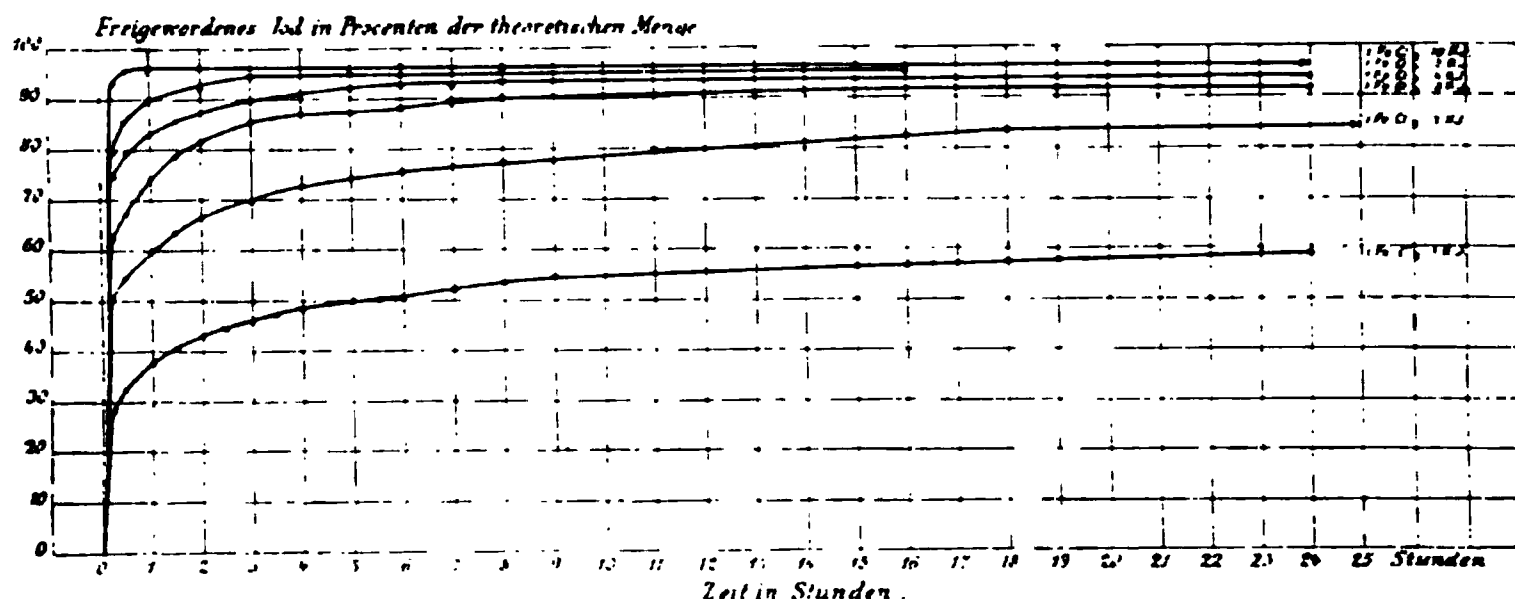
ergibt, in 24 Minuten, der Prozeß also schon in dieser Zeit beendet, wenn er mit der Geschwindigkeit, die er in der ersten Viertelstunde besitzt, bis zur vollständigen Umsetzung verlief.

Übersichtlicher als mittelst der Tabellen lassen sich die Ergebnisse der Versuche durch Kurven darstellen. Die nachstehende

Kurventafel enthält als Abscissen die Zeitdauer der Versuche in Stunden, als Ordinaten die Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretisch höchsten Menge; die je einer Versuchsreihe angehörenden Punkte sind durch Linien verbunden.

Kurventafel I.

Einfluss eines Ueberschusses an Kaliumjodid.



Wie die Kurven leicht erkennen lassen, geht die Reaktion in der ersten Zeit am schnellsten vorwärts, um sich dann zu verlangsamen und nach längerer oder kürzerer Zeit einen Endzustand zu erreichen. Der Verlauf ist um so rascher und der Endzustand wird um so bald erreicht, je größer der Ueberschuss an Kaliumjodid ist.

Es ist nun in diesen Versuchsreihen, wie leicht zu sehen, neben dem Einfluss der Zeit auch jener der wechselnden Massen von Kaliumjodid enthalten, und es konnten daher die Endzustände für letztere den Tabellen entnommen werden, wobei der Gleichmäßigkeit wegen die für 18 Stunden beobachteten Zahlen gewählt wurden. Ergänzt wurden die Reihen durch fernere Ermittlung der Endzustände für für 1.25—1.5—1.75—2.5—6—7—8—9 und 50 Molekeln Kaliumjodid, ebenfalls für je 18 Stunden.

- I. $1\text{FeCl}_3 + 1.25\text{KJ} = 12.5\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 77.5\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- II. $1\text{FeCl}_3 + 1.5 \text{ KJ} = 15.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 75.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- III. $1\text{FeCl}_3 + 1.75\text{KJ} = 17.5\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 72.5\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- IV. $1\text{FeCl}_3 + 2.5 \text{ KJ} = 25.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 65.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- V. $1\text{FeCl}_3 + 6.0 \text{ KJ} = 60.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 30.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- VI. $1\text{FeCl}_3 + 7.0 \text{ KJ} = 70.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 20.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- VII. $1\text{FeCl}_3 + 8.0 \text{ KJ} = 80.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 10.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- VIII. $1\text{FeCl}_3 + 9.0 \text{ KJ} = 90.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 10.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$
- IX. $1\text{FeCl}_3 + 50 \text{ KJ} = 8.2785 \text{ g KJ} + 90.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3.$

Bei Anwendung von einer Molekel Eisenchlorid

auf Mol. KJ (Zeit 18 St.)	Ausgeschiedenes Jod in Proz. der theor. Menge	Differenz	Zunahme an freiem Jod für je 1 Molekel KJ, in Proz. d. theor. Menge.
1 KJ	57.5	57.5	29.6
1.25 "	64.9	7.4	29.6
1.5 "	72.3	7.4	24.8
1.75 "	78.5	6.2	19.2
2 "	83.3	4.8	10.0
2.5 "	88.3	5.0	7.4
3 "	92.0	3.7	1.8
4 "	93.8	1.8	1.3
5 "	95.1	1.3	0.2
6 "	95.3	0.2	0.1
7 "	95.4	0.1	1.1
8 "	96.5	1.1	—0.1
9 "	96.4	—0.1	—0.4
10 "	96.0	—0.4	0.01
50 "	96.6	0.6	

Das erste Äquivalent KJ ruft also in 18 Stunden eine Abscheidung von 57.5 % der theoretischen Menge an freiem Jod hervor, ein weiterer Zusatz von 0.25 Äquivalent KJ erhöht diese Zahl um 7.4, also für ein ganzes Äquivalent um $4 \times 7.4 = 29.6\%$; ebenso wirkt das nächste 0.25 Äquivalent, während das dritte nur um 6.2, bzw. 24.8 %, das vierte um 4.8, bzw. 19.2 % den Umsatz vermehrt. Es müßte also die Reaktion schon mit etwas weniger als 2 Mol. KJ auf 1 Mol. FeCl_3 beendet sein, wenn der Zusatz des zweiten Äquivalentes ebenso wirkte, wie der des ersten; bliebe die Wirkung, welche die über 1 Äquivalent hinaus zunächst zugesetzten 0.25 Äquivalent KJ ausüben ($=7.4\%$ J), auch für die weiteren Zugaben an Kaliumjodid gleich, so würden $1 + (6 \times 0.25)$ oder 2.5 Äquivalent KJ ergeben $57.5 + (6 \times 7.4) = 101.9\%$ J, es würde also ein Zusatz von 2.5 Mol. KJ zur Vollendung der Reaktion genügen.

In Wahrheit jedoch nimmt, wie die Tabelle zeigt, der fördernde Einfluß eines Überschusses an Kaliumjodid auf den Verlauf des Prozesses rasch ab und ist von 6 Mol. KJ an verschwindend. Es läßt sich dies namentlich an der Kurve auf Kurventafel V (siehe die Fortsetzung dieser Abhandlung im folgenden Hefte Nr. 6) erkennen.

Auch ergibt sich, daß selbst mit einem sehr großen Überschuss von Kaliumjodid die theoretische Menge an freiem Jod in neutraler Lösung nicht erreicht wird.

Verlauf der Reaktion bei Überschuss von Eisenchlorid.

Die Ausführung der Versuche geschah analog wie bei obigen Reihen. Die Jodbestimmung mußte hier durchweg durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff ausgeführt werden, da andernfalls der Prozeß sehr merkbar weiterging.

Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt:

- I. $1\text{KJ} + 1\text{FeCl}_3$ schon oben ausgeführt.
- II. $1\text{KJ} + 2\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 70.0\text{ ccmH}_2\text{O} + 20.0\text{ ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$.
- III. $1\text{KJ} + 3\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 60.0\text{ ccmH}_2\text{O} + 30.0\text{ ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$.
- IV. $1\text{KJ} + 4\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 50.0\text{ ccmH}_2\text{O} + 40.0\text{ ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$.
- V. $1\text{KJ} + 5\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 40.0\text{ ccmH}_2\text{O} + 50.0\text{ ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$.
- VI. $1\text{KJ} + 10\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 43.2\text{ ccmH}_2\text{O} + 46.8\text{ ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$ -
lösung (in 10 ccm 0.11936 g Fe enthaltend).

Die Zusammenstellung der Resultate geschah in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten
der theoretischen Menge bei Anwendung
von einer Molekel Kaliumjodid auf:

Zeit	1FeCl ₃	2FeCl ₃	3FeCl ₃	4FeCl ₃	5FeCl ₃	10FeCl ₃
15 Min.	27.9	37.1	43.7	51.1	53.0	68.9
30 Min.	32.0	41.0	50.7	55.4	59.8	71.4
1 St.	37.6	49.0	58.9	66.8	67.3	77.5
1.5 St.	40.4	53.3	—	—	—	—
2 "	42.5	55.0	62.3	69.8	72.5	80.5
3 "	45.5	59.7	65.4	71.6	75.9	84.3
4 "	47.7	62.0	69.4	73.7	78.0	86.6
5 "	49.7	62.1	72.2	75.5	81.0	89.1
6 "	51.0	63.3	73.8	76.3	85.1	90.0
8 "	53.7	—	76.4	79.0	86.9	91.3
8.5 "	—	65.8	—	—	—	—
16 "	56.9	—	—	—	—	94.8
17 "	57.0	69.0	77.1	86.0	89.5	—
18 "	57.5	—	—	85.9	90.3	—
23 "	—	71.2	—	—	—	—
24 "	58.9	—	—	—	90.3	96.8
25 "	—	—	77.6	—	—	—
42 "	—	73.1	—	—	—	—
43 "	59.9	—	—	—	92.8	—
65 "	—	—	—	91.5	—	—
72 "	—	—	86.6	—	—	—

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde,
und Prozente der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Kaliumjodid:

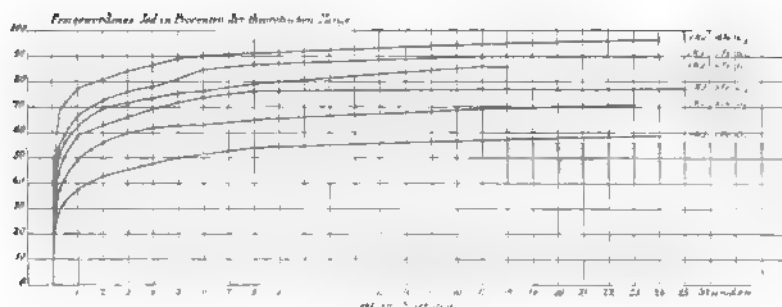
Für das Zeitintervall	1FeCl ₃	2FeCl ₃	3FeCl ₃	4FeCl ₃	5FeCl ₃	10FeCl ₃
0—15 Min.	111.6	148.4	174.8	204.4	212.0	275.6
15—30 "	16.4	15.6	28.0	17.2	27.2	10.0
30'—1 St.	11.2	16.0	16.4	2.8	15.0	12.2
1—1.5 "	5.6	8.6	} 3.4	} 3.0	} 5.2	} 3.0
1.5—2 "	4.2	3.4				
2—3 "	3.0	4.7	3.1	1.8	3.4	3.8
3—4 "	2.2	2.3	4.0	2.1	2.1	2.3
4—5 "	2.0	0.1	2.8	1.8	3.0	2.5
5—6 "	1.3	1.2	1.6	0.8	4.1	0.9
6—8 "	1.3	1.0	1.3	1.3	0.9	0.6
8—16 "	0.4	} 0.4	} 0.08	} 0.7	} 0.28	} 0.4
16—17 "	0.1					
17—18 "	0.5	} 0.3	} 0.06	} -0.1	} 0.8	} 0.25
18—23 "	} 1.4					
23—24 "		} 0.05	} 0.1	} 0.1	} 0.0	
24—25 "						
25—42 "			0.19		0.1	
42—65 "						
42—72 "						

Die Unregelmäßigkeiten, welche die Zahlen der Tabellen an einigen Stellen zeigen, sind erklärlich aus der Schwierigkeit der Bestimmung des freien Jodes, indem beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff der Prozess während der Dauer des Ausschüttelns weitergeht und überdies eine Störung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes durch die Entziehung von freiem Jod aus der Lösung eintreten muß. Immerhin aber geht aus den gewonnenen Zahlen und aus den sie darstellenden Kurven zweifellos hervor, daß auch hier der Prozess im Anfang am raschesten verläuft und dann sich verlangsamt, um schließlich in einen Endzustand überzugehen. Der beschleunigende Einfluß von Eisenchlorid im Überschuss auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion, sowie den Endzustand ist etwas geringer als derjenige von Jodkalium, wie namentlich eine vergleichende Betrachtung der betreffenden Kurventafeln zeigt.

Auch hier wurden zur Ermittlung des Einflusses der Masse auf den Endzustand den vorhergehenden Tabellen die Endwerte entnommen und durch Bestimmung einer Anzahl zwischenliegender Punkte ergänzt.

Kurventafel II

Einfluss eines Überschusses an Eisenchlorid.



Es wurden so bestimmt die Endpunkte der Reaktionen zwischen je einer Molekel Kaliumjodid und 1.25—1.5—1.75—6—7—8—9—15 und 20 Molekeln Eisenchlorid bei einem Gesamtvolum von 100 ccm

- I. $1\text{KJ} + 1.25\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 77.5\text{ccmH}_2\text{O} + 12.5\text{ccm}^{1/100}\text{-FeCl}_3$
- II. $1\text{KJ} + 1.5\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 75.0\text{ccmH}_2\text{O} + 15.0\text{ccm}^{1/100}\text{-FeCl}_3$
- III. $1\text{KJ} + 1.75\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 72.5\text{ccmH}_2\text{O} + 17.5\text{ccm}^{1/100}\text{-FeCl}_3$
- IV. $1\text{KJ} + 6.0\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 30.0\text{ccmH}_2\text{O} + 60.0\text{ccm}^{1/100}\text{-FeCl}_3$
- V. $1\text{KJ} + 7.0\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 20.0\text{ccmH}_2\text{O} + 70.0\text{ccm}^{1/100}\text{-FeCl}_3$
- VI. $1\text{KJ} + 8.0\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 10.0\text{ccmH}_2\text{O} + 80.0\text{ccm}^{1/100}\text{-FeCl}_3$
- VII. $1\text{KJ} + 9.0\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 90.0\text{ccm}^{1/100}\text{-FeCl}_3$
- VIII. $1\text{KJ} + 15.0\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 42.1\text{ccmH}_2\text{O} + 47.9\text{ccmFeCl}_3$ -
lösung (in 10 ccm 0.17504 g Fe enthaltend).
- IX. $1\text{KJ} + 20.0\text{FeCl}_2 = 10\text{ccm}^{1/100}\text{-KJ} + 26.1\text{ccmH}_2\text{O} + 63.9\text{ccmFeCl}_3$ -
lösung (in 10 ccm 0.17504 g Fe enthaltend).

Bei Anwendung von einer Molekel Kaliumjodid:

Auf Mol. FeCl_2 (Zeit 18 Stunden)	Ausgeschiedenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge	Zunahme an freiem Jod für je 1 Molekel FeCl_2 , in Prozent d. theor. Menge
1 FeCl_2	57.5	57.5
1.25 „	62.2	18.8
1.5 „	65.6	13.6
1.75 „	67.1	6.0
2 „	69.0	7.6
3 „	77.1	8.1
4 „	85.9	8.8
5 „	90.3	4.4
6 „	90.8	0.5
7 „	92.5	1.7
8 „	94.3	1.8
9 „	94.6	0.3
10 „	95.3	0.7
15 „	99.0	0.7
20 „	99.95	0.19

Die Förderung der Reaktion durch Zusatz überschüssiger Mengen von Eisenchlorid ist demnach zunächst etwas geringer, als jene durch einen Überschufs an Kaliumjodid, so daß beispielsweise durch 3KJ auf 1FeCl₃ 92% der theoretischen Menge an Jod freigemacht werden, durch 3FeCl₃ auf 1KJ jedoch nur 77.1%; bei einem stärkeren Überschufs an Eisenchlorid schreitet sie jedoch weiter vor und erreicht bei 1KJ: 20FeCl₃ die theoretische Grenze, während selbst bei 1FeCl₃: 50KJ im Endzustand nur 96.6% erreicht werden.

Besonders deutlich tritt dieses Verhalten in den in der Fortsetzung dieser Abhandlung, welche im nächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheint, enthaltenen Kurven (Tafel V, im zweiten Teile dieser Arbeit) hervor.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1893.

Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. SÖRENSEN.

Bei der Anleitung der Studierenden in den Übungslaboratorien für präparative, anorganische Chemie vermißt man oft dazu geeignete Hilfsmittel. Freilich findet sich fast kein Präparat in der anorganischen Chemie, für welches man nicht eine, oder mehrere vollständig zuverlässige Darstellungsweisen hat, doch sind diese Methoden öfters in Hinblick auf andere Zwecke, teils technische, teils analytische, ausgearbeitet, und teils in der Absicht, Material für die Atomzahlbestimmungen zu verschaffen. Daraus folgt indessen, daß selbst, wenn die Methode bei präparativen Übungen angewandt werden kann, eine kritische, experimentelle Untersuchung und mögliche Umarbeitung mit eben diesem Zweck vor Augen, oft großen Wert sowohl für den Lehrer, als den Schüler haben würde.

Von einer solchen Methode muß nämlich gefordert werden, daß sie nicht zu verwickelt und nicht zu teuer ist und doch eine verhältnismäßig gute Ausbeute von reinem, oder doch zu allen gewöhnlichen Anwendungen hinlänglich reinem Präparate giebt. Da indessen mehrere neuere Lehrbücher in der Präparation, z. B. der kürzlich erschienene Teil von BENDER und ERDMANN: „*Chemische Präparatènkunde*“, sich gar nicht auf Kritik einlassen, sondern nur eine, bisweilen ausreichende, bisweilen ziemlich mangelhafte Auswahl von den vorhandenen Methoden anführen, einfache zugleich mit weitläufigen, veraltete und neue, so sind diese Lehrbücher zunächst Handbücher in der Präparationslitteratur, die dem Lehrer von großem Nutzen sein können, doch müssen die Verfahrensweisen von diesem erst gesiebt werden, bevor der Schüler sie benutzen kann. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die gegenwärtigen und folgenden Arbeiten ausgeführt.

I. Über die Darstellung reiner Nickel- und Kobaltverbindungen.

Die im Handel vorkommenden, technisch reinen Nickel- und Kobaltverbindungen sind gewöhnlich sehr unrein. Als die wichtigsten Unreinheiten können Blei, Kupfer, Arsenik, Eisen, Aluminium, Zink, Mangan, alkalische Erden und Kieselsäure samt Kobalt in den Nickel-

präparaten und Nickel in den Kobaltpräparaten genannt werden. Letztere sind die wichtigsten Verunreinigungen, denn, während die übrigen sich verhältnismässig leicht entfernen lassen, ist es oft eine schwierige Sache, die letzte Spur des Kobalts in einer Nickelverbindung oder die letzte Spur von Nickel in einer Kobaltverbindung zu entfernen. Die Arbeiten über die Trennung des Nickels und Kobalts haben deshalb besonders Interesse; ich will in Kürze die wichtigsten Methoden nennen, die man in dieser Richtung angewandt, ehe ich diejenige Reinigungsmethode für Nickel- und Kobaltverbindungen anführe, die ich am zweckmässigsten gefunden habe.

LAUGIER¹ benutzt das Verhältniss, dass eine ammoniakalische Lösung von Nickeloxalat und Kobaltoxalat beim Stehen bis zum Verdampfen des Ammoniaks erst das Nickel- und danach das Kobaltsalz ausscheidet. Die Methode giebt verhältnissmässig gute Resultate, sie liefert fast reines Kobaltsalz, während das Nickelsalz nicht leicht in reinem Zustande auf diese Weise gewonnen werden kann. Das Verfahren erfordert indessen so viel Zeit, dass es allein aus diesem Grunde ungern angewandt wird.

E. T. ANTHON² benutzt den Umstand, dass Ferridsalze durch Nickelhydroxyd, Nickelsalze durch Kobaltohydroxyd gefällt werden. Diese Methode kann angewandt werden, um Kupfer und Eisen zu entfernen, indem diese sich, wenn man mit Natriumhydroxyd in Anteilen fällt, zuerst ausscheiden, aber es gelingt nicht, Nickel, Kobalt und Zink auf diese Art zu trennen.

N. W. FISCHERS³ Methode, Nickel und Kobalt mittelst Kaliumnitrit zu trennen, ist viel benutzt worden. ZIMMERMANN⁴ hat sie sowohl zur Darstellung reiner Kobaltsalze als zur Reinigung von Nickelsalzen angewandt; die Methode eignet sich aber nicht zu gewöhnlichen, präparativen Zwecken wegen der grossen Menge Kaliumnitrit, die man anwenden muss, um jede Spur des Kobalts abzuscheiden.

HEINRICH ROSES⁵ Methode, eine Lösung von Nickel- und Kobaltchlorür in schwacher Salzsäure mit Chlor zu sättigen und danach Kobaltidhydroxyd mit Baryumkarbonat abzuscheiden, hat man besonders zu analytischen Zwecken angewendet, doch bemerkt Rose später selbst,⁶ dass das aus dem Filtrate von Kobaltidhydroxyd ge-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [1818] 9, 267. — ² *Büchners Repert.* [1837] 9, 44.

³ *Pogg. Ann.* [1847] 72, 477. — ⁴ *Lieb. Ann.* [1886] 232, 324.

⁵ *Pogg. Ann.* [1847] 71, 545.

⁶ Citat in *Zeitschr. anal. Chem.* [1866] 5, 84, nach H. ROSES *Handb. anal. Chem.* 6. Aufl. 2, 143.

wonnene Nickel noch eine Spur von Kobalt enthält, das mit Kaliumnitrit nachgewiesen werden kann. FR. GAUHE¹ bestätigt dieses. Bei einer Präparation, bei der es sich um grössere Mengen handelt, wird die Methode deshalb nicht sehr anwendbar sein; sie ist doch von R. SCHNEIDER² zur Darstellung reinen Nickelmaterials für Atomzahlbestimmungen benutzt worden.

LIEBIGS³ Methode mit den verschiedenen Modifikationen⁴ beruht, wie bekannt, auf Verwandlung des Kobalts zu Kobaltidcyankalium, während Nickel keine analoge Verbindung bildet. Es ist selbstverständlich, daß man diese Methode in der Regel ungern zu präparativen Zwecken verwendet, wenn das Ziel nicht gerade Kobaltidcyankalium ist, weil sie die Anwendung zu großer Mengen Cyankaliums erfordert. ZIMMERMANN⁵ hat sie jedoch zur Darstellung reinen Kobaltmaterials für Atomzahlbestimmungen benutzt.

FR. CLAUDET⁶ stellt Chloropurpureokobaltchlorid dar, indem er eine ammoniakalische, salmiakhaltige Lösung von Kobaltchlorür durch Stehenlassen unter Zutritt der Luft oxydiert, worauf das Purpureochlorid durch Kochen mit Salzsäure niederschlägt. Das abgeschiedene Salz kann durch warmes, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertes Wasser umkrystallisiert werden. CLAUDET erwähnt, daß man diese Methode zur Darstellung reiner Kobaltsalze benutzen könnte. Die Methode ist später von vielen benutzt worden, z. B. von R. SCHNEIDER⁷ zur Darstellung von Material für Atomzahlbestimmungen und von CLEMENS WINKLER⁸ zum selben Zwecke. FR. ROSE⁹ hat die näheren Verhältnisse, worunter der Prozeß verläuft, ausführlich studiert. Die Methode ist gut und giebt mit den verschiedenen Änderungen, die ich unten näher erwähnen werde, eine vorzügliche Ausbeute.

PATERA¹⁰ trennt Nickel und Kobalt auf folgende Weise: Die vollständig neutrale Lösung von Nickel- und Kobaltsalz wird mit Chlorkalk digeriert, wodurch Kobalt oxydiert wird und sich ausscheidet, während das Nickel erst oxydiert wird, wenn man mehr Chlorkalk hinzusetzt, als zum Oxydieren alles Kobalts nötig ist.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* [1866] 5, 84. — ² *Pogg. Ann.* [1857] 101, 387.

³ *Lieb. Ann.* [1842] 41, 291 und [1848] 65, 244.

⁴ *Lieb. Ann.* [1849] 70, 256 und [1853] 87, 128.

⁵ *Lieb. Ann.* [1886] 232, 324. — ⁶ *Lieb. Ann.* [1851] 80, 278.

⁷ *Pogg. Ann.* [1857] 101, 387. — ⁸ *Zeitschr. anal. Chem.* [1867] 6, 18.

⁹ *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871].

¹⁰ *Journ. pr. Chem.* [1856] 67, 21.

Es ist unmöglich, auf diese Weise reines Kobaltidoxyd darzustellen, es scheiden sich immer zugleich kleine Mengen Nickeloxyd ab; dagegen kann man nach diesem Prinzip reine Nickelverbindungen darstellen. CLEMENS WINKLER¹ hat auf diese Weise, um reine Nickelverbindungen für Atomzahlbestimmungen zu gewinnen, durch fraktioniertes Oxydieren mit Chlorkalk jede Spur von Kobalt abgeschieden, aber er hat, um dieses zu erreichen, zugleich mehr als die Hälfte vom Nickel fallen müssen, so daß diese Methode sich nicht zu gewöhnlicher Anwendung eignet.

LEWIS THOMPSON² setzt zu einer schwach salzsauren Lösung von Nickel- und Kobaltchlorür Calciumchlorid und Ammoniumchlorid, erwärmt, verdünnt mit Wasser und setzt dann eine Lösung von Ammoniumkarbonat hinzu, alles in bestimmten Verhältnissen. Bei der Erwärmung zum Kochen scheidet sich unter diesen Umständen Calciumkarbonat und Kobaltkarbonat aus, während das Nickel in der Lösung bleibt. Die Methode kann gar nicht angewandt werden, um reine Kobaltverbindungen darzustellen, es werden immer kleine Mengen Nickel mitgefällt. Dagegen glückt es einigermaßen, das Nickelsalz vom Kobalt zu befreien, doch kobaltfrei habe ich, selbst bei Wiederholung des Prozesses, das Nickelsalz nicht erhalten können. Eine fernere Unannehmlichkeit bei dieser Methode ist die große Menge von Calciumsalzen, die man einführt, und diese werden, worauf besonders O. L. ERDMANN³ aufmerksam gemacht, schwierig entfernt. Die Methode ist deshalb nicht besonders empfehlenswert.

In seiner schönen Arbeit über Kobaltammoniakverbindungen sagt FR. ROSE,⁴ daß, wenn man Kobaltchlorürlösung, welche kleine Mengen Nickelchlorür enthält, mit starkem Ammoniakwasser behandelt, sich die Hauptmenge vom Nickel in dem Niederschlage findet, der aus Kobaltchlorürammoniak und der entsprechenden Nickelverbindung ($\text{NiCl}_2, 6\text{NH}_3$) besteht. Durch Umkrystallisation unter dem Zutritt der Luft kann das Nickelsalz von jeder Spur des Kobalts befreit werden. Wie unten näher auseinandergesetzt werden soll, kann diese Methode, auf passende Weise geändert, zur Darstellung von absolut reinen Nickelverbindungen benutzt werden.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* [1867] 6, 18.

² Ref. in *Chem. Centralbl.* [1863] 954 nach *Le Technologiste* [1863] 337.

³ *Journ. pr. Chem.* [1866] 97, 385.

⁴ *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871] 27.

ANTONY GUYARD¹ giebt eine Methode zur Trennung des Nickels vom Kobalt an, die auf der verschiedenen Auflöslichkeit der Schwefelmetalle in Cyankalium beruht, indem das Schwefelnickel sich auflöst, während Schwefelkobalt in kalten, verdünnten Lösungen von Cyankalium unlöslich ist. Die Methode eignet sich besser zur Darstellung reiner Kobaltverbindungen, als zum Reinigen der Nickelsalze. Um aber alles Schwefelnickel aufzulösen, muß man einen nicht geringen Überschufs von Cyankalium hinzusetzen, wodurch man Verlust an Kobalt erleidet. Die Methode kann durchaus nicht mit der Purpleochloridmethode verglichen werden.

DIRVELL² giebt folgende Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt an: Zu einer wässerigen Lösung des Nitrats oder des Sulfats setzt man einen grossen Überschufs von einer in der Kälte gesättigten Lösung von Phosphorsalz, gemischt mit einer Lösung von Ammoniumdikarbonat. Dadurch entsteht ein blauer Niederschlag; das Gemisch erwärmt man langsam zum Kochen, und wenn der Ammoniakgeruch stark geworden, setzt man ein paar Kubikcentimeter Ammoniakwasser zur Flüssigkeit hinzu, wodurch der grösste Teil des Niederschlages sich löst. Darauf wird zum Kochen erwärmt, wobei das Kobaltoammoniumphosphat sich abscheidet, während das Nickelsalz in der Lösung bleibt. Eine Unannehmlichkeit bei dieser Methode ist der sehr grosse Verbrauch von Phosphorsalz, doch, wie später erwähnt, kann man diesen beschränken und das Phosphorsalz durch Natriumphosphat und Ammoniumchlorid ersetzen und doch ein zufriedenstellendes Präparat und eine gute Ausbeute erhalten.

G. DELVAUX³ hat einige früher vorgeschlagene Methoden kombiniert, die eine von R. PHILLIPS und F. PISANI,⁴ die andere von A. TERREIL,⁵ zur Trennung von Nickel und Kobalt. Zur Lösung beider Metalle setzt man einen Überschufs von Ammoniak und danach Kaliumpermanganat bis zur deutlich violetten Färbung; dadurch oxydiert sich das Kobalt zu Kobaltidammoniakverbindungen, die durch Zusatz von Kaliumhydroxyd nicht gefällt werden, wogegen das Nickel sich dadurch vollständig als Hydroxyd abscheidet. Das Nickelhydroxyd und die Manganhydroxyde werden abfiltriert, ein paarmal gewaschen, dann in Salzsäure aufgelöst und die Operationen noch einmal wiederholt. Zuletzt trennt er Nickel von Mangan durch Lösung in Salzsäure, Übersättigung mit Ammoniak und langes Stehenlassen an der Luft.

¹ *Bull. soc. chim.* [1876] **25**, 509. — ² *Compt. rend.* [1879] **89**, 908.

³ *Compt. rend.* [1881] **92**, 723. — ⁴ *Compt. rend.* [1857] **45**, 849.

⁵ *Bull. soc. chim.* [1866] **5**, 88.

Das Mangan scheidet sich vollständig in Form höherer Manganoxyde ab. Die Methode ist beschwerlich, und zur Darstellung reiner Kobaltsalze muß die Purpureochloridmethode absolut vorgezogen werden. Zur Reinigung der Nickelsalze ist DELVAUX' Weise brauchbar, doch langwierig, sie giebt eine gute Ausbeute von vollständig reinem Nickelsalz (siehe später).

ILINSKI und G. v. KNORRE¹ geben eine Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt an, die darauf beruht, daß die Chloride oder Sulfate von diesen beiden Metallen in Lösungen, die reichlich freie Salzsäure oder Essigsäure enthalten, sich einer Auflösung von α -Nitroso- β -naphthol in Essigsäure gegenüber verschieden verhalten, indem sich Kobalt als Kobaltidverbindung abscheidet, während das Nickelsalz in der Auflösung bleibt. Diese Methode ist ganz vorzüglich, um kleine Mengen Kobalt in Nickelsalzen nachzuweisen (siehe später), doch allein deswegen unpraktisch für präparative Zwecke, da man einen Überschufs von α -Nitroso- β -naphthol benutzen muß, um die Kobaltverbindung vollständig zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Nickel.

Das Material, wovon ich ausgegangen bin, ist Nickel in Würfeln, die ca. 90 % Nickel und Unreinheiten: Spuren von Blei, viel Kupfer (5—6 %), etwas Kobalt (1—2 %), wenig Zink, Eisen und Aluminium, Spuren von Mangan, Spuren von Calcium samt Kohle und etwas Kieselsäure enthalten. Zu jedem Versuche sind 10 g Würfelnickel in Arbeit genommen. Dasselbe wird in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, der Überschufs der Säure verdampft, das Nickelnitrat in Wasser gelöst und von Kohle und Kieselsäure abfiltriert. Welchen Reinigungsprozessen die Auflösung unterworfen werden muß, beruht auf den Eigenschaften der Verbindung, in welcher Gestalt man zuletzt das Nickel ausscheidet. Je schneller diese Verbindung umkrystallisiert werden kann, desto einfacher werden die Reinigungsprozesse. Nach vielen Versuchen habe ich es schliesslich am zweckmässigsten gefunden, das Nickel a) als Ammoniumnickelsulfat (NiSO_4 , Am_2SO_4 , 6aq) oder b) als Nickelchlorürammoniak (NiCl_2 , 6NH_3) auszuscheiden.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. [1885] Jahrg. 18, 699.

a) Darstellung des Ammoniumnickelsulfats.

LEWIS THOMPSON¹ empfiehlt zur Trennung von Nickel und Kobalt auf der einen Seite, von Zink, Mangan, Eisen und Kupfer auf der anderen, reichlich Ammoniumsulfat zu der warmen, schwach sauren Lösung der Sulfate hinzuzusetzen; man findet dann nach der Abkühlung Nickel und Kobalt als Doppelsulfate ausgeschieden während die anderen Metalle gelöst bleiben. Ferner empfiehlt KÜNZEL² Nickel und Kobalt technisch dadurch zu trennen, daß Ammoniumnickelsulfat leichter als das entsprechende Kobaltsalz aus einer schwach sauren Lösung von Ammoniumsulfat auskrystallisiert. Ich habe versucht, durch Umkrystallisation auf die unten erwähnte Weise aus einem Gemenge von 50 g Ammoniumnickelsulfat mit 2 g von jedem der entsprechenden Salze von Kupfer, Kobalt, Zink und Mangan das Nickelsalz in reinem Zustande darzustellen. Es zeigte sich, daß das Mangan nach 1—2 Umkrystallisationen verschwunden war, dagegen fanden sich Spuren von Zink und Kupfer, sowie auch ein wenig Kobalt in dem Nickelsalze selbst nach 3 Umkrystallisationen. Vor der Ausscheidung des Doppelsulfats muß die Nickellösung deshalb vom Kupfer, Zink und Kobalt befreit werden, während Eisen, wenn es sich als Ferridverbindung vorfindet, so wie das Aluminium, nicht mit ausgeschieden werden bei der Ausscheidung des Ammoniumnickelsulfats.

Durch Schwefelwasserstoff wird die Auflösung von Kupfer und Blei befreit, worauf der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate weggekocht wird.

Das Zink wird am leichtesten nach BRUNNERS³ Methode, in einem einzigen Punkte verändert, abgeschieden. Zu der warmen, schwefelwasserstofffreien Lösung setzt man tropfenweise Natriumkarbonat, bis ein selbst beim Kochen bleibender Niederschlag auftritt. Ohne Rücksicht auf diesen leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, solange sich noch etwas abscheidet. (Der vom Natriumkarbonat ausgefällte Niederschlag besteht aus Ferridhydroxyd und wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefeleisen verwandelt, das indessen teilweise wieder in der durch die Fällung des Schwefelzinks entstandenen Säure auf-

¹ Ref. im *Chem. Centralbl.* [1863], 954 nach *le Technologiste* [1863], 337.

² A. W. HOFFMANN: *Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie* [1875] 2, 865.

³ Empfohlen von A. KLAYE und A. DEUS in *Zeitschr. anal. Chem.* [1871] 10, 200.

gelöst wird.) Wenn der Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, setzt man 1—2 Tropfen Natriumacetatlösung (1 : 15) unter Umschütteln hinzu und leitet aufs neue Schwefelwasserstoff eine halbe Stunde lang ein. Auf diese Weise scheidet sich nur ein klein wenig Nickel zusammen mit Zink aus, und in dem Filtrate bleibt nur noch eine schwache Spur von Zink zurück. Das Schwefelwasserstoff wird von dem Filtrate weggekocht, worauf die Nickellösung von dem Kobalt nach einer der vorher genannten Methoden befreit wird, unter welchen ich zwei, nämlich α) DIRWELLS und β) DELVAUX' Methode am zweckmässigsten befunden habe.

DIRWELLS Weise habe ich in folgender, etwas abgeänderter Gestalt angewendet (die Verhältnisse sind für 10 g unreinen Nickels berechnet): 100—125 g fein pulverisiertes Ammoniumkarbonat, 60 g Natriumphosphat und 10 g Salmiak werden mit ca. 300 ccm Wasser von 40—50° stark geschüttelt. Hierbei lösen sich die Salze zum größten Teil, und die Lösung wird dadurch auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, worauf sie mit Kohlensäure gesättigt wird. Zu der so vorbereiteten Lösung wird die Nickellösung gefügt und das Ganze langsam bis zum Kochen erwärmt. Dabei löst sich der sich anfangs bildende Niederschlag fast ganz auf, und sollte es nicht der Fall sein, so setzt man Ammoniakwasser tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit fast klar ist. Man kocht sie darauf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, wodurch das Kobalt sich als Ammoniumkobaltphosphat abscheidet, während das Nickel gelöst bleibt. In diesem Punkte liegt die Schwierigkeit des Verfahrens. Kocht man nämlich nicht lange genug, scheidet sich nicht alles Kobalt ab, kocht man zu lange, so wird zugleich etwas Nickel gefällt. Nach dem Kochen läßt man das Ganze eine Stunde stehen und filtriert es dann. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), etwa 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure entsprechend, übersättigt und wird auf 100—150 ccm eingedampft. Schon in der Wärme hat das Ammoniumnickelsulfat sich abgeschieden, und durch die Abkühlung ist die Fällung eine fast vollständige.¹ Die Mutterlauge wird abgegossen, und die Krystalle werden mehrmals auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Die noch feuchte Krystallmasse krystallisiert man aus so wenig kochendem Wasser wie möglich um. Die Ausscheidung beginnt aufs neue durch Zusatz von 100 ccm

¹ Ist die Abscheidung des Ammoniumkobaltphosphats nicht vollständig gewesen, so wird die Mutterlauge des Ammoniumnickelsulfats den größten Teil von dem gegenwärtigen Kobalt enthalten und einen rötlichen Ton haben.

gesättigter Ammoniumsulfatlösung, mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gemischt; nach der Abkühlung wird filtriert, und die Kristalle werden mehrere Male mit Wasser und zuletzt mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die Ausbeute ist 48—50 g Doppelsulfat, oder 80% von der theoretischen Ausbeute. Aus der Mutterlauge und dem Waschwasser kann durch Zusatz einer geringen Menge Weingeist der Rest des Nickels etwa vollständig als weniger reines Doppelsulfat gewonnen werden. Das Hauptprodukt ist gewöhnlich nach einer Umkrystallisation phosphorsäurefrei, sonst wird noch einmal umkrystallisiert. Das Salz ist bis auf eine geringe Spur von Kobalt (doch weniger als 0.1%) rein.

Nach DELVAUX' Methode behandle ich die von Kupfer und Zink befreite Auflösung ganz, wie er angegeben; ich oxydiere das Kobalt in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und scheide in der Kälte Nickelhydroxyd, gemischt mit Manganoxyden, mittelst Natriumhydroxyd aus. Nach dem Waschen löse ich aufs neue in Salzsäure auf und wiederhole die Behandlung einmal, zweimal und zum dritten Male; der abgeschiedene Niederschlag ist dann kobaltfrei. Der Niederschlag wird in Schwefelsäure aufgelöst; die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, worauf Luft durch die Lösung ein paar Stunden lang gezogen wird; dadurch scheiden sich Manganoxyde aus, und die reine Nickellösung kann abfiltriert werden. Sie wird jetzt schwach mit Schwefelsäure übersättigt und auf 100—200 ccm eingedampft. Schon während des Eindampfens, doch vollständiger bei der Abkühlung, wenn nötig nach Zusatz von Ammoniumsulfat, scheidet sich das Ammoniumnickelsulfat aus, das auf die oben beschriebene Weise umkrystallisiert werden kann. Die Ausbeute ist eben so reichlich, wenn nicht besser, als durch DIRVELLS Methode, und das Salz ist vollständig rein (weniger als 0.02% Kobalt).

b) Darstellung von Nickelchlorürammoniak.

Durch diese Methode erhält man nicht eine so völlig gute Ausbeute, wie bei den vorhergehenden, und das in der Mutterlauge zurückgebliebene Nickel gewinnt man schwieriger. Auf der anderen Seite ist die Weise weit einfacher (man braucht z. B. nicht im voraus das Kupfer und das Zink wegzuschaffen) und giebt ein absolut reines Produkt, das sich leicht in eine ammoniakfreie Verbindung überführen läßt. Nickelchlorürammoniak, das zuerst von HEINRICH ROSE¹

¹ *Pogg. Ann.* [1830] 20, 155.

auf trockenem Wege und dann von O. L. ERDMANN¹ auf nassem Wege dargestellt wurde, ist F. ROSE² zufolge in starkem Ammoniakwasser sehr wenig löslich. In einer gesättigten Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser ist die Verbindung sogar fast ganz unlöslich, und das ist es, worauf diese Trennungsweise beruht.

Nachdem man das unreine Nickel in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung filtriert und den Überschuss der Säure verdampft hat, löst man den Rückstand in möglichst wenig Wasser, versetzt die Lösung mit so viel konzentriertem Ammoniakwasser, daß das erst ausgeschiedene Nickelhydroxyd durch Erwärmen ganz, oder doch fast ganz aufgelöst wird, und filtriert. Wenn der abfiltrierte Niederschlag mehr als eine Kleinigkeit Nickelhydroxyd enthält, wird er in möglichst wenig starker Salzsäure gelöst, die Lösung wie früher mit konzentriertem Ammoniakwasser behandelt, gekocht und filtriert.³ Zu den verdünnten ammoniakalischen Filtraten setzt man 25 ccm einer bei 20°—30° gesättigten und filtrierten Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser (wird später nur „ammoniakalische Salmiaklösung“ genannt), worauf eine Stunde lang Luft durch die Lösung gesogen wird. Dann setzt man von der ammoniakalischen Salmiaklösung hinzu, solange dadurch Niederschlag erzeugt wird (hierzu werden etwa 100 ccm hinreichen), rührt gut um und kann nun gleich filtrieren.⁴ Den Niederschlag wäscht man zwei- bis dreimal mit einer Mischung gleicher Teile ammoniakalischer Salmiaklösung und konzentriertem Ammoniakwasser, danach drei- bis viermal mit konzentriertem Ammoniakwasser, dann mit Weingeist gemischtem, konzentriertem Ammoniakwasser und zuletzt mit reinem Weingeist. Das Salz kann im Wassertrockenschrank vorsichtig getrocknet werden; die Ausbeute ist 28—30 g für je 10 g Nickel. Ehe man das trockene Salz umkrystallisiert, wird es am besten 1—2 Tage in einer Schale unter öfterem Umrühren der Luft ausgesetzt; dadurch wird ein wenig Nickelsalz zersetzt und alles im Salze vorhandene Kobalt oxydiert unter teilweiser Bildung von höheren Oxyden. Man löst nun das Salz in einem Kolben in 100 bis 125 ccm

¹ *Journ. pr. Chem.* [1836] 7, 266 und [1840] 19, 444.

² *Untersuchung über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871], 27.

³ Der abfiltrierte Niederschlag besteht aus Ferridhydroxyd und Aluminiumhydroxyd; außerdem enthält er Hydroxyde von Nickel und Kobalt, Spuren von Mangan und Spuren von Blei.

⁴ Ein letzter Rest des Salzes kann gewöhnlich durch Zusatz von festem, durch Umkrystallisation aus Ammoniakwasser gereinigtem Salmiak ausgeschieden werden.

warmem, dreiprozentigem Ammoniakwasser auf, filtriert von einer Spur von Nickelhydroxyd, von den ausgeschiedenen Kobaltoxyden und Spuren von Manganoxyden ab, setzt 25 ccm ammoniakalische Salmiaklösung hinzu, oxydiert eine Stunde lang und geht dann ganz wie bei der ersten Ausscheidung des Salzes vor.

Die Ausbeute ist ca. 26 g Nickelchlorürammoniak, oder 72% von der theoretischen Ausbeute. Das auf diese Weise gewonnene Salz ist gewöhnlich vollständig rein. Enthält es noch eine Spur von Kobalt, so wird diese verschwinden, wenn man noch einmal auf dieselbe Weise wie früher umkrystallisiert, nachdem das Salz in einer offenen Schale ein paar Tage gestanden hat. Man wird dadurch zugleich das beste Zeugnis erhalten, ob das Salz kobalthaltig war oder nicht, indem in ersterem Falle das Kobalt in dem geringen Niederschlage nachgewiesen werden kann, der sich nicht in dem verdünnten Ammoniak auflöst. Bei einer solchen Umkrystallisation gehen 10 bis 15% des Salzes verloren. Das Gewinnen des Nickels, das sich in der Mutterlauge und im Waschwasser findet, kann nicht so leicht wie bei den vorhergehenden Methoden geschehen; das einfachste ist, Salzsäure hinzuzusetzen, bis die Flüssigkeit nur schwach alkalisch ist, dann mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, demnächst mit Salzsäure schwach zu übersättigen und zu filtrieren.

Nicht nur Nickelnitrat und natürlicherweise Nickelchlorüre, sondern auch Nickelsulfat und Ammoniumnickelsulfat geben auf diese Weise vollständig schwefelsäurefreies und reines Nickelchlorürammoniak und können deshalb direkt auf diesem Wege gereinigt werden.

Aus Nickelchlorürammoniak kann man reines Nickelchlorür durch einfache Erwärmung des Salzes bis etwa zur Glühhitze in einer Porzellanschale herstellen, erst schwach auf dem Sandbade, später stärker über offenem Feuer. Die Erwärmung muß 5 bis 10 Minuten dauern, nachdem der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Man kann dadurch jede Spur von Ammoniak austreiben, und ein gelbes Pulver von wasserfreiem Nickelchlorür bleibt zurück, das, mit Wasser ausgekocht, nur eine Kleinigkeit von metallischem Nickel und Nickeloxyd hinterläßt.

Proben von der Reinheit der Nickelsalze.

Um die Feinheit der verschiedenen Proben zu vergleichen, habe ich sie reinem Nickelsalze gegenüber angewandt, das auf folgende Weise dargestellt wurde: Nickel wurde in Salpetersäure aufgelöst

und die Lösung von Kupfer und Zink auf die erwähnte Weise befreit. Nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffes wurde die Flüssigkeit essigsauer gemacht und acht Tage lang mit Überschufs von Kaliumnitrit hingestellt; der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und zum Filtrate mehr Kaliumnitrit gesetzt, worauf das Ganze wieder acht Tage dastand. Ich filtrierte, und aus dem Filtrate schied ich Nickelhydroxyd mit Natriumhydroxyd ab; das gefällte und gewaschene Hydroxyd wurde in Salzsäure aufgelöst, die Flüssigkeit essigsauer gemacht und die Behandlung mit Kaliumnitrit wie früher wiederholt. Das zum zweiten Male abgeschiedene Hydroxyd wurde in Salzsäure aufgelöst und auf die vorn erwähnte Weise in Nickelchlorürammoniak verwandelt, welches zweimal umkrystallisiert wurde.

Proben über den Gehalt an Kobalt.

Die am allgemeinsten benutzte Probe ist die von FISCHER eingeführte (siehe oben). Damit sie gelingt, muß man daran erinnern, a) daß die Flüssigkeit essigsauer und mit Kaliumnitrit gesättigt sein muß, damit alles Kobalt sich abscheidet, b) daß das Kaliumnitrit unter diesen Verhältnissen aus vollständig reinen Nickelsalzen einen roten Niederschlag¹ abscheidet und c) daß das Kaliumnitrit unter denselben Verhältnissen aus kobaltfreien Nickellösungen, die selbst nur geringe Mengen alkalischer Erden oder Blei enthalten, einen gelben Niederschlag abscheidet.² Ich führe die Probe so aus: Zu der schwach essigsauren Lösung des Salzes setzt man soviel festes Kaliumnitrit, daß der ausgeschiedene rote Niederschlag sich nicht durch Schütteln der Flüssigkeit wieder auflöst; darauf stellt man das Ganze 2 bis 3 Tage hin, worauf der Niederschlag abfiltriert und mit einer Lösung von 1 Teil Kaliumacetat und 1 Teil Kaliumnitrit in 10 Teilen Wasser gewaschen wird. Der dabei gebliebene geringe Niederschlag wird auf dem Filter in warmer Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft, worauf der Eindampfungsrest in der Boraxperle geprüft wird.

Auf diese Weise habe ich kein Kobalt in 1 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 = \frac{1}{4}$ g Nickel und 1 ccm von einer verdünnten Kobaltsulfatlösung (0.000037 g Kobalt entsprechend) nachweisen können, während die gleiche Menge Nickelsalz, mit 2 ccm derselben Kobaltsulfatlösung vermischt, schwache Reaktion lieferte.

¹ O. L. ERDMANN, *Journ. pr. Chem.* [1866] 97, 385.

² O. L. ERDMANN, l. c. und M. BAUBIGNY, *Compt. rend.* 107, 685.

CLEMENS WINKLER¹ giebt eine sehr bequeme Methode an, nach welcher man kleine Mengen Kobalt neben großen Mengen Nickel nachweisen kann. Ich habe die Probe nach seiner Aufgabe mit folgendem Verhältniss zwischen Nickel und Kobalt so ausgeführt: 2 Portionen Nickelsalz, jede $\frac{1}{16}$ g Nickel entsprechend, wurden in ca. 40 ccm 2% haltigem Ammoniakwasser in zwei gleich großen Reagensgläsern aufgelöst. Die Farbe der Lösungen war in beiden gleich und deutlich blau. Ich liess darauf eine dünne Kaliumpermanganatlösung in die eine Lösung eintropfen, bis diese im Vergleich mit der anderen einen schwach violetten Schein zeigte. Eventuell wird gegenwärtiges Kobalt dadurch zu Kobaltidammoniakverbindungen oxydiert, und der Überschuss vom Kaliumpermanganat ruft den violetten Schein hervor. Ich benutzte eine Permanganatlösung, deren Stärke Ammoniumoxalat gegenüber so bestimmt war, dass ein Tropfen 0.0000134 g disponiblen Sauerstoff entsprach; da indessen das Oxydieren hier in alkalischer Flüssigkeit vorgeht, kann man ungefähr $0.0000134 \cdot \frac{3}{5} = 0.000008$ g disponiblen Sauerstoff, 0.000059 g metallischem Kobalt entsprechend, rechnen. Es zeigte sich nun, dass reines Nickelsalz, auf diese Weise mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung behandelt, eine äusserst schwache Reaktion (d. h. violetten Schein) gab, während 2 Tropfen starke Reaktion gaben, selbst als ich im voraus $\frac{1}{2}$ ccm Kobaltsulfatlösung = 0.000019 g Kobalt hinzuthat. Ich schliesse daraus, dass ein Nickelsalz, welches, auf diese Weise behandelt, eine nur äusserst schwache Reaktion mit 1 Tropfen von meiner Permanganatlösung giebt, vollständig rein ist; erhält man erst Reaktion mit 2 Tropfen, urteilt man nach der Stärke der Reaktion, wieviel Kobalt vorhanden, doch kann diese Kobaltmenge nicht 0.000059 g metallisches Kobalt übersteigen, welches im Verhältniss zu $\frac{1}{16}$ g Nickel etwas weniger als $\frac{1}{10}\%$ Kobalt beträgt. Übrigens kann man, wenn nur wenig Kobalt vorhanden ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}\%$), die Kobaltmenge annäherungsweise quantitativ durch die Anzahl der Tropfen Kaliumpermanganatlösung bestimmen, die man zusetzen muss, bevor die Reaktion eintritt. Ich will nur einen einzigen der Kontrollversuche anführen: Nickelsalz ($\frac{1}{16}$ g Nickel) + 6 ccm Kobaltsulfatlösung (0.000222 g Kobalt), welches 0.36% Kobalt entspricht, gab Reaktion mit 6 Tropfen Permanganatlösung, wovon der eine Tropfen zum Hervorbringen der Reaktion nötig ist. Die 5 Tropfen entsprechen 0.000295 g Kobalt = 0.47% Kobalt.

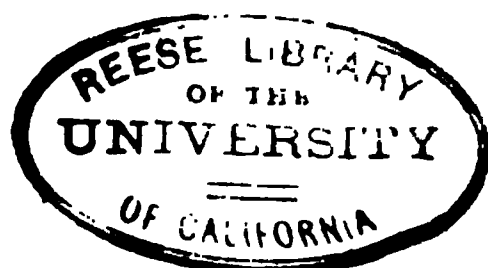
¹ *Zeitschr. anal. Chem.* [1867] 6, 18.

Die feinste Reaktion zum Nachweis kleiner Mengen Kobalt in Nickelsalzen ist indessen die von M. JLINSKI und G. v. KNORRE angegebene (siehe oben). α -Nitroso β -naphthol wurde nach der von ROB. HENRIQUES und M. JLINSKI¹ angegebenen Weise dargestellt und umkrystallisiert. Ich benutze als Reagens eine gesättigte Lösung von Nitrosonaphthol in 50%iger Essigsäure, mit dem gleichen Volumen derselben Essigsäure gemischt, und führe die Reaktion auf folgende, von JLINSKIS etwas abweichende, Weise aus:

Das Nickelsalz, $\frac{1}{4}$ g Nickel entsprechend, wird in 15 ccm halbverdünnter Salzsäure (1 Vol. konzentrierter Salzsäure + 1 Vol. Wasser) aufgelöst. Zu der klaren, kalten Lösung setzt man 15 ccm 50%ige Essigsäure und demnächst 15 ccm vom Reagens. Man schüttelt und läßt das Gemisch ein paar Stunden stehen. Ist die Flüssigkeit nach Verlauf dieser Zeit klar, so ist das Nickelsalz kobaltfrei. Die kleinste Spur von Kobalt wird eine Trübung von einem scharlachroten Niederschlage hervorgebracht haben. Kupfer, Eisen und Salpetersäure geben mit dem Reagens Niederschläge, stören deshalb die Reaktion. Sollte der entstandene Niederschlag nicht die charakteristische Farbe haben, kann man ihn abfiltrieren, abwechselnd in der Kälte mit halbverdünnter Salzsäure und 50%iger Essigsäure und zuletzt mit Wasser waschen, worauf er durch fortwährendes Kochen mit Schwefelammonium in Kobaltsulfid verwandelt wird. Mit der Lösung desselben in Königswasser kann man nach Abdampfen der Salpetersäure die Probe mit Nitrosonaphthol wiederholen. Reines Nickelsalz, $\frac{1}{4}$ g Nickel entsprechend, giebt auf diese Weise, selbst beim Stehen bis zum nächsten Tage, eine vollständig klare Flüssigkeit, wogegen eine Auflösung, $\frac{1}{4}$ g Nickel und 0.000037 g Kobalt enthaltend, 0.015% Kobalt entsprechend, im Laufe einer halben Stunde eine deutliche Reaktion zeigt.

Die Prüfung auf andere Unreinigkeiten in den Nickelsalzen habe ich nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt und finde nur Anlaß, die Probe auf Calcium zu erwähnen. Das Nickelsalz wird hierzu in Ammoniakwasser aufgelöst. Man setzt Ammoniumoxalat hinzu, kocht und läßt das Ganze in einer verschlossenen Flasche bis zum nächsten Tage stehen. Der eventuell entstandene Niederschlag wird auf einem kalkfreien Filter abfiltriert, mit verdünntem Ammoniakwasser gewaschen, worauf der Filter und die Flasche mit ein wenig warmer Salzsäure behandelt werden; in dieser Lösung wird die

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1885] 18. Jahrg., 704.



Probe auf Calcium mit Ammoniumoxalat in gewöhnlicher Weise vorgenommen. So findet man kein Calcium in reinen Nickelsalzen, doch nach nur einmaligem Filtrieren einer sauren Lösung durch einen kalkhaltigen Filter erhält man dagegen eine sehr deutliche Reaktion.

Nickelsalze, nach den in den vorhergehenden beschriebenen Weisen dargestellt, zeigten sich vollständig frei von allen Unreinheiten mit Ausnahme von Kobalt. Das Kobalt anzeigenden Reagentien gegenüber verhielten sie sich auf folgende Weise:

Nickelsalze dargestellt	FISCHERS Reag.	WINKLERS Reag.	JLINSKIS Reag.
Nach DIRVELL:	keine Reaktion	weniger als $\frac{1}{10}$ 0/o Kobalt	deutliche Reakt.
Nach DELVAUX:	keine Reaktion	weniger als $\frac{1}{10}$ 0/o Kobalt	weniger als 0.02 0/o Kobalt
Als $\text{NiCl}_2, 6\text{NH}_3$:	keine Reaktion	kein Kobalt	kein Kobalt

Kobalt.

Das als Ausgangspunkt für die Versuche angewendete Kobaltkarbonat hinterließ bei der Auflösung in Salzsäure einen höchst unbedeutenden Rückstand, der nicht näher untersucht wurde. Die Lösung enthielt als Unreinigkeiten ein wenig Nickel, Spuren von Zink, ein wenig Eisen, ein wenig Aluminium, ein wenig Calcium und ein wenig Natrium; das Karbonat enthielt etwa 42 0/o metallisches Kobalt. Die einzige Methode, die ich zur Reinigung dieses Rohmaterials benutzt habe, ist die Umbildung in Chloropurpureochlorid und die Umkrystallisation desselben, indem diese Methode eine vortreffliche Ausbeute giebt und das Produkt absolut rein ist.

F. ROSE¹ hat die Verhältnisse, unter denen ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen mit oder ohne Gegenwart von Salmiak oxydiert werden, ausführlich studiert. Er bekam immer ein gemischtes Produkt, dessen Hauptmenge Purpureochlorid war, doch bildeten sich zugleich eine nicht geringe Menge Luteochlorid und andere Kobaltidammoniakverbindungen. Um eine einigermaßen reichliche Ausbeute zu erreichen, mußte er die Oydation lange andauern lassen; die beste Ausbeute erhielt er bei 20stündigem Durchleiten von Luft

¹ *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* [1871].

und bei dreimonatlichem Hinstellen in einem nicht verschlossenen Kolben. Hier beträgt die Ausbeute an rohem, gemischtem Salze etwa 90% von der theoretischen.

Herr Professor JÖRGENSEN schlug mir vor, Purpureochlorid mit Tetramminsalz als Durchgangsglied darzustellen. Was darüber vorliegt, ist folgendes: Professor JÖRGENSEN¹ erwärmte 0.5669 g Chlorotetramminchlorid, nach der von VORTMANN und ihm angegebenen Methode dargestellt, mit 30 ccm Wasser, 5 g Salmiak und ein wenig verdünntem Ammoniakwasser auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit die Farbe des Pentamminroseochlorids angenommen hatte; dann wurden 30 bis 40 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugesetzt, das Ganze eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach 24stündigem Stehenlassen filtriert und gewaschen. Die Ausbeute war 0.5480 g Pentamminchloropurpureochlorid oder 97.1% von der berechneten Menge.

Es galt nun, diese Umbildungsmethode zu benutzen, ohne im voraus reines Tetramminsalz darzustellen und gleichzeitig, wenn möglich, den Verbrauch von Salmiak zu beschränken. Die Weise, welche ich für die beste halte, ist die folgende: 20 g Kobaltkarbonat wird in der möglichst geringen Menge halbverdünnter Salzsäure aufgelöst; zu der filtrierten und abgekühlten Lösung setzt man ein Gemisch von 250 ccm konzentrierten Ammoniakwasser und 50 g Ammoniumkarbonat in 250 ccm Wasser aufgelöst, worauf die Flüssigkeit beim Durchleiten von Luft in drei Stunden oxydiert wird.² Nach Zusatz von 150 g Salmiak wird in einer Schale auf dem Wasserbade ein paar Stunden lang eingedampft, wodurch das Ganze eine breiartige Masse wird.³ Es wird unter Umrühren verdünnte Salzsäure zur ganz schwachen Reaktion hinzugesetzt. Wenn die dadurch hervorgerufene

¹ *Journ. pr. Chem.* [1890] 42, 206.

² Bei dieser Oxydierung wird vorzüglich Pentamminroseosalz, aber zugleich etwas Tetramminsalz gebildet; dafür wird, wenn man sogleich mit Salzsäure übersättigt und kocht, Purpureochlorid sich wohl abscheiden, aber die Ausbeute ist nicht gut (ca. 70% aus der theoretischen Ausbeute), denn ein Teil Tetramminsalz wird hierbei zerstört.

³ Eine herausgenommene Probe zeigte bei Übersättigung mit Salzsäure schwache Entwicklung von Kohlensäure und beim Kochen reichliche Chlor-entwicklung; das Tetramminsalz ist nämlich noch nicht ganz umgebildet und wird sich auch nicht umbilden, so lange Ammoniumkarbonat vorhanden ist. Um den letzten Rest davon zu zersetzen, könnte man mit Wasser niederspritzen und weiter kochen, dadurch würde man aber zugleich einen Teil Kobaltidammoniumsalz gespaltet erhalten unter Bildung von Kobaltchlorür, es sei denn, man setze reichlich Ammoniak hinzu; dadurch wird aber die Bildung von Luteosalz begünstigt, was auch nicht erwünscht ist.

Kohlensäureentwicklung vorüber ist, wird ganz schwach mit Ammoniak übersättigt, das Ganze in einen Kolben gespritzt und dann noch 10 ccm konzentriertes Ammoniakwasser hinzugesetzt. Der Raumgehalt der Flüssigkeit beträgt dann ca. 400 bis 500 ccm. Nachdem dieselbe eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, ist alles Tetramminsalz verschwunden. Nach Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure, Erwärmen auf dem Wasserbade während $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden und Abkühlung hat das Chloropurpureochlorid sich abgesetzt. Es kann nur abfiltriert werden¹ und wird mit halbverdünnter Salzsäure salmiakfrei und schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen. Ausbeute 34.5 g. Das Salz kann umkrystallisiert werden, wenn man es so nennen will, durch Auflösung unter Erwärmung in etwa 400 ccm 2%iger Ammoniakwasser (zuerst mit 300 ccm und der Rest ein paar mal mit 50 ccm zu behandeln), Filtrieren von ein wenig Kobaltoxyd, Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure u. s. w., ganz wie bei der ersten Abscheidung des Salzes.

Die Ausbeute vom umkrystallisierten Salze ist ca. 33 g, oder 92.4 % von der berechneten Menge. Dieses Salz ist vollständig rein.

Um Chloropurpureochlorid zu ammoniakfreien Kobaltverbindungen umzubilden, habe ich mehrere Wege versucht. Nach dem Wegglühen des grössten Teiles des Ammoniaks kann man die dadurch gebildete blaue Verbindung (nach F. ROSE: CoCl_2 , NH_3 , NH_4Cl) in einem Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt reduzieren. Diese Reduktion gelingt gut, doch muß man reinen Wasserstoff und eine ziemlich hohe Temperatur benutzen. Eine andere Methode, das Schmelzen der blauen Masse mit reinem Natriumkarbonat, giebt ein reines Kobaltoxyd, welches leicht auszuwaschen ist; die Schmelzung muß aber in einem Platintiegel ausgeführt werden, was das Operieren mit grösseren Quantitäten erschwert.

Die leichteste und einfachste Weise, die in einer Porzellanschale leicht ausgeführt werden kann, ist die folgende: Man erwärmt das Chloropurpureochlorid langsam ungefähr zur Glühhitze in einer Porzellan-

¹ Man kann oft aus der Farbe der Mutterlauge schliessen, wie der Prozess verlaufen ist. Die Flüssigkeit kann fast farblos sein (die blaue Farbe des Kobaltchlorürs in stark salzsaurer Lösung und die schwach rotviolette Farbe des Purpureosalzes können einander beinahe neutralisieren) oder grün (von blauem Kobaltchlorür und gelbem Luteosalz herrührend). Diese beiden Farben deuten eine gute Ausbeute an, wogegen eine stärkere blaue Farbe auf einen stärkeren Gehalt von Kobaltchlorür deuten, besonders, wenn die Farbe sich auch nach dem Erkalten blau erhält.

chale, die zurückgebliebene blaue Masse dampft man ein paarmal mit konzentrierter Salpetersäure zur Trockne ein, erhitzt schliesslich den Eindampfungsrest über offener Flamme, bis sich keine Stickstoffoxyde mehr entwickeln. Man hat dann quantitativ ein Gemenge von Kobaltoxyden, die keine Spur von Ammoniak, Salzsäure oder Salpetersäure enthalten.

Proben über die Reinheit der Kobaltsalze.

Von diesen finde ich nur Veranlassung den Nachweis von Nickeluren in Kobaltsalzen zu erwähnen. Die einzige zuverlässige Probe, die man auf diesem Gebiete bisher gehabt hat, ist PLATTNERS¹ Lötbrprobe. Diese beruht darauf, daß Kobalt- und Nickelsalze, aufgelöst in Boraxglas sich verschieden im Reduktionsfeuer verhalten, indem die Kobaltverbindungen nicht, aber die Nickelverbindungen

Metall reduziert werden. Das reduzierte Nickel kann von einem reinen Goldkorn aufgenommen werden, und nach dem Erkalten gibt dieses wieder das Nickel abgeben bei Behandlung mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer. Die Phosphorsalzperle wird hierbei die gewöhnliche Nickelreaktion zeigen, wenn das angewendete Kobaltsalz selbst nur mit einer Spur von Nickelsalz verunreinigt ist. Die Probe ist nicht ganz leicht auszuführen, deshalb als Probe beim Unterricht nicht günstig.

Was die Feinheit der Probe betrifft, will ich folgendes bemerken: Eine gewöhnliche Boraxperle wiegt 5 bis 10 cg und kann Kobaltsalz, 1 bis 2 cg metallischem Kobalt entsprechend, auflösen. Ferner kann man mittelst der Phosphorsalzperle kaum $\frac{1}{100}$ mg Nickel nachweisen; eine Perle, welche diese Quantität Nickel enthält, hat, mit einer reinen Phosphorsalzperle auf einem weissen Hintergrunde verglichen, eine etwas mattere Farbe, als die reine Phosphorsalzperle. Jedenfalls ist es unmöglich, die Reaktion auf Kohle zu sehen, nur solange ein Goldkorn sich in der Perle befindet; man muß diese erschlagen, das Gold herausnehmen und die Stücke aufs neue auf einen Platindraht zusammenblasen. Ich glaube deshalb kaum, daß man bei PLATTNERS Probe, selbst wenn diese ideal richtig ausgeführt wird, $\frac{1}{100}$ mg Nickel in 5 cg Kobalt, was 0.02% Nickel entspricht, nachweisen kann. Für diejenigen Schüler, die nicht im Gebrauchen des Lötrohrs sehr geübt sind, glaube ich, daß die Probe öftig so gut gelingt, wenn man statt des schwer schmelzbaren

¹ *Journ. pr. Chem.* [1839] 16, 468.

Goldes reines Zinn benutzt, das weit williger als das Gold bei weniger hoher Temperatur das reduzierte Nickel aufnimmt. Nach Abkühlung nimmt man das Zinnkorn heraus und behandelt es mit starker Salpetersäure; die gebildete Zinnsäure wird mit Wasser ausgekocht, und im Filtrat kann das Nickel nun, nach Wegkochen der freien Säure mit Cyankalium und Chlornatron, nachgewiesen werden, bei welcher Probe man leicht, wenn das Nickel einigermaßen rein ist, $\frac{1}{100}$ mg Nickel nachweisen kann.

Man kann doch, ganz ohne Anwendung des Lötrohres, wenigstens ebenso genaue Resultate auf anderem Wege erreichen. Man benutzt die bekannte Reaktion mit Cyankalium und Chlornatron, aber man schärft sie, indem man gerade die nötige Menge Cyankalium gebraucht, nicht die geringste Spur zu wenig oder zu viel. Unter diesen Verhältnissen wird das Nickel sich absolut abscheiden, während nur eine äußerst geringe Menge Kobalt gefällt wird, indem die Umbildung zu Kobaltidcyankalium wahrscheinlich nur durch Anwendung von überschüssigem Cyankalium vollständig ist. Die Lösung von Chlornatron habe ich durch Fällung einer gesättigten Lösung von Chlorkalk mit einem möglichst genügenden Überschuss von Natriumkarbonat erhalten. Die zur Probe zu verwendende Kobaltlösung muß neutral oder nur äußerst schwach sauer sein.

Die Probe wird auf folgende Weise ausgeführt: Zu etwa fünf Sechstel von der vorliegenden Kobaltlösung setzt man Cyankaliumlösung, bis der zuerst gefällte Niederschlag eben wieder aufgelöst ist, und kocht dann einige Minuten. Um den Überschuss von Cyankalium zu verbrauchen, das man hinzugesetzt hat, läßt man die Kobaltlösung von dem zurückgebliebenen sechsten Teil tropfenweise unter wiederholtem Umrühren zufließen, bis gerade ein bleibender Niederschlag entsteht. Man kocht dann aufs neue und filtriert¹ in ca. 100 ccm Chlornatronlösung ein, worauf das Ganze zum Kochen erwärmt wird. Nachdem es einige Stunden gestanden, hat sich ein größerer oder kleinerer schwarzer Niederschlag auf dem Boden ab-

¹ Der hier abfiltrierte Niederschlag besteht aus Kobaltidcyankobalt, mit Cyannickel und Kobaltidcyannickel vermischt, wahrscheinlich in demselben Mengenverhältnis, als dem, worin Kobalt und Nickel in der Flüssigkeit enthalten sein wird. Ist er gering, braucht man deshalb keine Rücksicht darauf zu nehmen; ist er größer und besonders, wenn ein grünlicher oder bläulicher Ton Cyannickel oder Kobaltidcyannickel andeutet, kann man ihn in ein paar Tropfen Cyankaliumlösung auflösen, kochen und in Chlornatronlösung einfiltrieren. Entsteht beim Kochen dadurch ein schwarzer Niederschlag, so wird er in Salzsäure nach erforderlichem Waschen aufgelöst und die Lösung zu der Hauptportion gefügt.

gesetzt. Die Flüssigkeit wird abgossen und der Niederschlag auf einen Filter gebracht, gewaschen und auf demselben in ein wenig warmer Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wird zu wiederholten Malen bis zur Trockne eingedampft, um den Überschuss der Salzsäure auszutreiben, und der Rückstand in ein wenig Wasser aufgelöst. Man setzt eine sehr schwache Cyankaliumlösung tropfenweise hinzu, bis der zuerst ausgeschiedene Niederschlag sich gerade aufgelöst hat. Hierauf filtriert man nach Erwärmung in 10 bis 20 ccm Chlornatronlösung hinein und kocht. War die Kobaltlösung, von welcher man ausging, rein, so wird dadurch kein Niederschlag entstehen; war nur eine Spur von Nickel vorhanden, so wird man wieder den schwarzen Niederschlag erhalten, der, wenn gewünscht wird, wie vor der Reaktion behandelt werden kann; die Reaktion wird nach einer jedesmaligen solchen Behandlung schärfer und reiner.

Zu diesen Proben wandte ich Kobaltchlorüre, dargestellt aus Kobaltoxyden, an, die auf die vorn beschriebene Weise mit Chloropurpureochlorid als Zwischenglied gewonnen waren, und zu jeder Probe benutzte ich eine Salzmenge, $\frac{1}{4}$ g Kobalt entsprechend. Bei drei Proben von verschiedenen Präparaten, worin ich nach PLATTNERS Methode kein Nickel nachweisen konnte, fand ich auch hier nicht Spuren von Nickel, aber in Verhältnissen:

Bei $\frac{1}{4}$ g metallischem Kobalt + $\frac{1}{12}$ mg Nickel bekam ich schwache, doch scharfe und deutliche Reaktion, welche somit 0.03 % Nickel anzeigte.

Bei $\frac{1}{4}$ g metallischem Kobalt + $\frac{1}{4}$ mg Nickel bekam ich scharfe, volle Reaktion, 0.1 % Nickel anzeigend.

Zum Schluss ist es mir eine liebe Pflicht, dem Herrn Professor S. M. JÖRGENSEN meinen herzlichsten Dank für das Interesse darzubringen, mit dem er meiner Arbeit gefolgt, und für die vielen, guten Winke, die er mir, besonders auf dem Gebiete der Kobaltidammoniakverbindungen, gegeben hat.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1893.

Kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben großen Mengen von Eisen.

Von

VALERIAN VON KLECKI.

Aus einer größeren Monographie über das Vanadin, in welcher ich zugleich auch alle bisher veröffentlichten Arbeiten über dieses Element und seine Verbindungen zusammengestellt habe, gebe ich im nachfolgenden einige Bestimmungsmethoden bekannt, die von mir bereits vor drei Jahren im Laboratorium des Herrn Professor KARL SCHMIDT zu Dorpat ausgearbeitet wurden:

Die intensiven und schönen Farben, durch welche die Verbindungen des Vanadins ausgezeichnet sind und die diesem Elemente den Namen Vanadin (von der skandinavischen Göttin der Schönheit) zu geben veranlaßten, gestatteten zu erwarten, daß zur Bestimmung dieses Elementes eine kolorimetrische Bestimmung besonders geeignet wäre. Eine derartige Bestimmungsmethode erschien insofern wünschenswert, als sie auf einfachem und raschem Wege die Menge des Vanadins in Erzen und dergleichen zu bestimmen gestatten würde, wo gerade das Vanadin in kleinen Mengen und begleitet von großen Mengen Eisen vorkommt.

Ich habe einige Versuche angestellt, um die Farbenreaktionen des Vanadins zu untersuchen und dieselben auf ihre Anwendbarkeit zu einer kolorimetrischen Bestimmung des Vanadins neben Eisen zu prüfen.

Schon BERZELIUS beobachtete die dunkle Färbung, die durch Einwirkung von Galläpfelaufguss auf Vanadinsäure entsteht und die er zur Herstellung von Schreibtinte benutzte. BÖTTGER¹ stellte dann eine Vanadintinte durch Einwirkung von Pyrogallol auf Ammoniumvanadat dar.

RUDOLF WAGNER² gab dann eine Reihe von derartigen Farbenreaktionen an (Maclurin, Hämatoxylin, Brenzkatechin, Brasilinextraktlösung, Gelbholzabkochungen — mit Vanadin). Es wäre ferner am

¹ *Chem. Centralbl.* [1873] 514; *Polyt. Centralbl.* [1873] 1307.

² *Dingl. Journ.* [1877] 123, 631—634.

Platze auf die Entdeckung der raschen Bildung von Anilinschwarz aus Anilin bei Gegenwart von Vanadin hinzuweisen, obgleich diese Reaktion nur durch eine katalytische Wirkung der Vanadinsäure sich zu erklären scheint,¹ so daß von Proportionalität zwischen Farbenintensität und Vanadinmenge nicht die Rede sein kann. Diese Entdeckung hat bekanntlich einen großen Aufschwung der Anilinschwarz-Industrie veranlaßt.²

In späterer Zeit wurden die eigentümlichen Farbenreaktionen entdeckt, welche durch Einwirkung von Alkaloiden, Glykosiden etc. auf Vanadinschwefelsäure entstehen (MANDELIN,³ KUNDRAT,⁴ LUCIEN LÉVY)⁵ und zur Erkennung ganz geringer Mengen der betreffenden Alkaloide gebraucht werden können. —

Bei der von mir vorgenommenen Untersuchung handelte es sich zunächst darum, einen Stoff ausfindig zu machen, welcher, die Vanadinsäure intensiv und charakteristisch färbend, sich gegen Eisensalze indifferent verhalten würde. Aus diesem Grunde mußten die WAGNERSchen Reaktionen von vornherein ausgeschlossen werden. Zunächst wurde das Verhalten der Vanadinschwefelsäure gegen Alkaloide, Glykoside und dergleichen untersucht. Dabei mußte ich anders verfahren, als MANDELIN und KUNDRAT, deren Untersuchungen ein anderes Ziel verfolgten. Es handelte sich hier nämlich nicht um einen Nachweis von Spuren der betreffenden Alkaloide, sondern um Erzielung intensiver Färbungen; deshalb genügten durch wenige Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase hervorgebrachte Farbenreflexe nicht, sondern es mußte die Reaktion deutlich in einem Probierglase bei Anwendung einer größeren Menge der Reagentien wahrgenommen werden. Demgemäß war der Farbenton von dem von MANDELIN angegebenen in einigen Fällen abweichend.

Die Vanadinschwefelsäurelösung enthielt 1 g Ammoniumvanadat in 200 g $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst, entsprechend der von MANDELIN be-

¹ A. GUYARD (HUGO TAMM): „De la formation du noir d'aniline au moyen des sels de vanadium et de la théorie de la formation du noir d'aniline.“ *Bull. soc. chim.* [1876] 58. — Vergl. ROSENTHIEL: „Sur la théorie de la formation du noir d'aniline“ in *Bull. soc. chim.* [1876] 25, 356.

² SAMUEL MELLOR (auf den Magnesium Works, Patricroft) bemerkt *Chem. News*. [1876] 33, 168, daß die besten Zeugdrucker in Lancashire seit mehreren Jahren zur Erzeugung von Anilinschwarz Vanadinsalze anwenden, und daß letztere in der Fabrik des Verfassers in großem Maßstabe hergestellt werden.

³ *Pharm. Zeitschr. f. Rußland* 22, 345, 361, 377.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* 28, 709—711.

⁵ *Compt. rend.* [1886] 103, 1195—1196.

nutzten. Viele Stoffe verhielten sich der Vanadinschwefelsäure gegenüber gleich den Eisensalzen; so erzeugte z. B. Thallin sowohl mit Vanadinschwefelsäure, als auch mit Eisensalzen gemischt, eine tief grüne Färbung, Kairin eine rote Färbung u. s. w. Bei anderen Stoffen zeigte sich, daß sie mit Eisensalzen eine intensive Färbung erzeugen, die aber verschieden von der mit Vanadinschwefelsäure erzeugten ist. So gab Antipyrin, mit Vanadinschwefelsäure zusammengebracht, eine grüngelbe, durch Wasserzusatz grün werdende Farbe, während es mit Eisensalzen eine tief rote Färbung erzeugte. Alle die mit Eisensalzen eine Farbenreaktion erzeugenden Stoffe mußten ausgeschlossen werden.

Eine andere Reihe von Stoffen, die sich zwar passiv gegenüber Eisenchlorid verhielten, dagegen mit Vanadinschwefelsäure sich färbten, ergab aber mit konzentrierter Schwefelsäure entweder dieselbe oder eine andere Färbung, wie dies aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist:

Reagens	mit Vanadinschwefelsäure	mit konzentr. Schwefelsäure
Cinchonin	erhitzt — grün	schwach gelblich, erwärmt — braun.
Piperin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	dunkelrot
Harmalin } Harmin }	rotschwarz, nach Wasserzusatz gelb	hellgelb
Salicin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	karminrot
Amygdalin	blafsgrün, erhitzt — hellgrün, blaugrün	rotviolett
Coniferin	grün, dann braungelb	rotvioletter Niederschl.
Pikrotoxin	erwärmt — blaugrün, nach Wasserzusatz hellgrün	gelb, erwärmt — rot
Berberinsulfat	gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Coffein	grün gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Conchininsulfat	nach Wasserzusatz — hellgrün	hell
Cinchonamin	dunkelbraun, nach Wasserzusatz hellbraun	grünlich

Eine Anzahl Stoffe verhielt sich konzentrierter Schwefelsäure und auch Eisensalzen gegenüber indifferent, wogegen mit Vanadinschwefelsäure eine mehr oder minder intensive Färbung hervorgerufen wurde. In der folgenden Tabelle sind die Stoffe und die Färbungen,

die durch Zusammenbringen derselben mit Vanadinschwefelsäure entstehen, zusammengestellt.

Papaverin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz gelb,
Meconin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz grün,
Saponin	gelb,
Peucedanin	dunkel, nach Wasserzusatz farblos,
Jodol	dunkelrotgelb, nach Wasserzusatz farblos,
Chininsulfat	rotgelb, nach Wasserzusatz hellgrün,
Antifebrin	braun, nach Wasserzusatz gelb,
Traubenzucker	erhitzt — grün, grünblau,
Milchzucker	grünlich,
Dulcit	grünlich.

Von allen den aufgezählten Stoffen zeigt keiner die erwünschte Eigenschaft, mit Vanadinschwefelsäure eine tiefe, intensive und beständige Farbe zu erzeugen und sich indifferent gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Eisensalzen zu verhalten.

Namentlich ist der rasche Farbenwechsel auffallend und beruht wohl auf der Unbeständigkeit der niederen Oxydationsstufen des Vanadins.

Ich habe speziell den Traubenzucker auf sein Verhalten gegenüber Vanadinschwefelsäure näher geprüft. Die nachfolgenden Daten beweisen zur Genüge die Unbeständigkeit der Farbe der durch den Traubenzucker reduzierten Vanadinoxyde:

1. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.67 V_2O_5 in 60% iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grüne Färbung; bei weiterem Erhitzen wurde die Flüssigkeit blau.
2. Ebenso verhielt sich eine Lösung von 0.5 % V_2O_5 in 60 % iger Schwefelsäure.
3. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.5 % V_2O_5 in 45 % iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grünblaue Färbung von anderem Ton, als in den früheren Fällen.
4. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.2 % V_2O_5 in 25 % iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine gelbe Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit grün.
5. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.17 % V_2O_5 in 20 % iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine blaue Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit hellbläulich.

nutzten. Viele Stoffe verhielten sich der Vanadinschwefelsäure gegenüber gleich den Eisensalzen; so erzeugte z. B. Thallin sowohl mit Vanadinschwefelsäure, als auch mit Eisensalzen gemischt, eine tief grüne Färbung, Kairin eine rote Färbung u. s. w. Bei anderen Stoffen zeigte sich, daß sie mit Eisensalzen eine intensive Färbung erzeugen, die aber verschieden von der mit Vanadinschwefelsäure erzeugten ist. So gab Antipyrin, mit Vanadinschwefelsäure zusammengebracht, eine grüngelbe, durch Wasserzusatz grün werdende Farbe, während es mit Eisensalzen eine tief rote Färbung erzeugte. Alle die mit Eisensalzen eine Farbenreaktion erzeugenden Stoffe mußten ausgeschlossen werden.

Eine andere Reihe von Stoffen, die sich zwar passiv gegenüber Eisenchlorid verhielten, dagegen mit Vanadinschwefelsäure sich färbten, ergab aber mit konzentrierter Schwefelsäure entweder dieselbe oder eine andere Färbung, wie dies aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist:

Reagens	mit Vanadinschwefelsäure	mit konzentr. Schwefelsäure
Cinchonin	erhitzt — grün	schwach gelblich, erwärmt — braun.
Piperin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	dunkelrot
Harmalin } Harmin }	rotschwarz, nach Wasserzusatz gelb	hellgelb
Salicin	dunkelrot, nach Wasserzusatz hellgelb	karminrot
Amygdalin	blafsgrün, erhitzt — hellgrün, blaugrün	rotviolett
Coniferin	grün, dann braungelb	rotvioletter Niederschlag
Pikrotoxin	erwärmt — blaugrün, nach Wasserzusatz hellgrün	gelb, erwärmt — rot
Berberinsulfat	gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Coffein	grün gelbbraun, erhitzt — grün	gelb
Conchininsulfat	nach Wasserzusatz — hellgrün	hell
Cinchonamin	dunkelbraun, nach Wasserzusatz hellbraun	grünlich

Eine Anzahl Stoffe verhielt sich konzentrierter Schwefelsäure und auch Eisensalzen gegenüber indifferent, wogegen mit Vanadinschwefelsäure eine mehr oder minder intensive Färbung hervorgerufen wurde. In der folgenden Tabelle sind die Stoffe und die Färbungen,

e durch Zusammenbringen derselben mit Vanadinschwefelsäure entstehen, zusammengestellt.

Papaverin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz gelb,
Meconin	grünlichgelb, nach Wasserzusatz grün,
Saponin	gelb,
Peucedanin	dunkel, nach Wasserzusatz farblos,
Jodol	dunkelrotgelb, nach Wasserzusatz farblos,
Chininsulfat	rotgelb, nach Wasserzusatz hellgrün,
Antifebrin	braun, nach Wasserzusatz gelb,
Traubenzucker	erhitzt — grün, grünblau,
Milchzucker	grünlich,
Dulcit	grünlich.

Von allen den aufgezählten Stoffen zeigt keiner die erwünschte Eigenschaft, mit Vanadinschwefelsäure eine tiefe, intensive und beständige Farbe zu erzeugen und sich indifferent gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Eisensalzen zu verhalten.

Namentlich ist der rasche Farbenwechsel auffallend und beruht wohl auf der Unbeständigkeit der niederen Oxydationsstufen des Vanadins.

Ich habe speziell den Traubenzucker auf sein Verhalten gegenüber Vanadinschwefelsäure näher geprüft. Die nachfolgenden Daten beweisen zur Genüge die Unbeständigkeit der Farbe der durch den Traubenzucker reduzierten Vanadinoxyde:

1. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.67 V_2O_5 in 60% iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grüne Färbung; bei weiterem Erhitzen wurde die Flüssigkeit blau.
2. Ebenso verhielt sich eine Lösung von 0.5 % V_2O_5 in 60 % iger Schwefelsäure.
3. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.5 % V_2O_5 in 45 % iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine grünblaue Färbung von anderem Ton, als in den früheren Fällen.
4. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.2 % V_2O_5 in 25 % iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine gelbe Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit grün.
5. Durch Einwirkung einer Lösung von 0.17 % V_2O_5 in 20 % iger Schwefelsäure auf Traubenzucker entstand beim Erwärmen eine blaue Färbung; nach Zusatz von Wasser wurde die Flüssigkeit hellbläulich.

Also: **0.025 g V_2O_5** in $2 + 5 = 7$ **ccm** Flüssigkeit.

Wenn also bei derselben Intensität der Farbe die Anzahl der Kubikcentimeter Flüssigkeit, in welcher die Vanadinsäure gelöst ist, der jeweilig gelösten Menge der Vanadinsäure proportional sein soll, so müßte sich $0.01 : 0.02 : 0.025$ verhalten, wie $3 : 5.5 : 7$, während sich diese Zahlen thatsächlich verhalten, wie $3 : 6 : 7.5$.

Mit anderen Worten: Wäre uns die Menge der Vanadinsäure im ersten Versuche bekannt, so würden wir sie im zweiten Versuche gleich 0.0183 g setzen (während sie gleich 0.02 g war) und im dritten Versuche gleich 0.0233 g (während sie gleich 0.025 war). In beiden Fällen würde die Bestimmung der Vanadinsäure um 0.0017 g zu niedrig ausfallen, und zwar würde im ersten Falle der Fehler 8.5% , im zweiten Falle 6.8% betragen.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure neben großen Mengen Eisen würde sich dieses Verfahren kaum anwenden lassen; es kann nur unter Umständen zu einer Schätzung der vorhandenen Vanadinmenge benutzt werden.

Leipzig, Marpmanns Privat-Laboratorium, November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1893.

Über die Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure.

Von

VALERIAN VON KLECKI.

Vorläufige Mitteilung.

Wir finden das Vanadin in Erzen stets begleitet von Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und häufig auch von Chrom. Die quantitative Bestimmung des Vanadiningehaltes von Erzen, Schlacken und dergleichen bietet mancherlei Schwierigkeiten, weil die analytischen Trennungsmethoden des Vanadins noch wenig ausgebildet sind, und namentlich diejenigen, welche gerade von besonderem Interesse für die Analyse der natürlichen Vanadate sind. Vor allem betrifft dies die Trennung des Vanadins vom Chrom, die wegen des analogen Verhaltens der beiden Elemente gegenüber verschiedenen Reagentien mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. So sind die Baryum-, Quecksilber- und Bleisalze der beiden Elemente unlöslich, und ist daher eine Scheidung auf diesem Wege kaum möglich. Durch Schwefelammonium werden sowohl Chrom (als Chromoxyd), als auch Vanadin (als Vanadinsulfid) gefällt. LINDEMANN,¹ der ein chromhaltiges Bohnerz aus der Umgebung von Salzgitter untersucht hat, war gezwungen, die Schwierigkeiten der Trennung des Chroms von Vanadin durch ein mühsames und umständliches Verfahren zu überwinden. Indessen scheint diese Trennung nach einem Verfahren zu gelingen, welches CARNOT² zur Bestimmung der Vanadinsäure empfohlen hat. Nach diesem Verfahren wird die Vanadinsäure aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung durch Uransalze gefällt, gekocht, der abfiltrierte gelbe Niederschlag gewaschen, geglüht und gewogen. Die Zusammensetzung des geglühten Niederschlages ist: $V_2O_5 \cdot 2UO_3$. Zur Trennung von der Chromsäure scheint auf den ersten Blick diese Methode nicht anwendbar zu sein, da Chromsäure gleichfalls durch Uransalze gefällt wird. Ich fand jedoch, dass, während das vanadinsaure Uranoxyd in Essigsäure unlöslich ist, ein Tropfen Essigsäure genügt, um das chromsaure Uranoxyd zu lösen. Um die Methode zu prüfen, wurden von mir drei Analysen ausgeführt. Ich verfuhr dabei folgendermaßen:

¹ Inaug.-D. Jena Goslar 1878. *Zeitschr. anal. Chem.* [1879] 18, 99—103.

² *Compt. rend.* [1887] 104, 1850—1853.

Eine gewogene Menge Ammoniumvanadat wurde zusammen mit einer gewogenen Menge Kalichromat in einer Porzellanschale in Wasser gelöst, die Lösung mit einer berechneten und abgewogenen Menge Urannitrat versetzt und nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure aufgekocht. Nach zwölfstündigem Absetzenlassen des Niederschlages wurde derselbe abfiltriert und gut mit destilliertem Wasser gewaschen; ein Tropfen des Filtrates mit Ferrocyankalium versetzt, gab eine braune Färbung, die auf einen Überschuss von salpetersaurem Uran schließen liess. Die Reaktion des Filtrates war schwach sauer. Der Niederschlag wurde getrocknet und geglüht, wobei aus ihm ein schwarzes krySTALLINISCHES Pulver entstand. Aus dem Gewichte des Niederschlages wurde alsdann die Menge der Vanadinsäure berechnet. Im Filtrate wurde die Chromsäure bestimmt, und zwar entweder durch Ausfällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wägen des Chromoxydes, oder durch Titration mit Eisenoxydulammoniumsulfat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ammoniumvanadat				Kalichromat		
	Abgewogen	Gefunden	Fehler	Abgewogen	Gefunden	Fehler
No. 1.	0.1040 g	0.1045 g	+ 0.48%	0.4030 g	0.3995 g	— 0.86%
„ 2.	0.1113 g	0.1131 g	+ 1.61%	0.6321 g	0.6370 g	+ 0.77%
„ 3.	0.2312 g	0.2305 g	— 0.3 %	0.5224 g	0.5192 g	— 0.61%

Der verhältnismässig grosse Fehler bei der Bestimmung der Vanadinsäure in der Analyse No. 2 ist wahrscheinlich dadurch entstanden, dass nach dem Glühen des Niederschlages auf dem Boden des Tiegels noch einige Körnchen gelben Pulvers blieben, dass also der Niederschlag während des Glühens zu wenig umgerührt wurde. Eine Analyse des durch Urannitrat erzeugten Niederschlages ist nicht gemacht worden.

Ich glaube, dass die hier angegebene Methode bei der Analyse von chromhaltigen Vanadinerzen gute Dienste leisten kann.

Herrn Professor Dr. KARL SCHMIDT, in dessen Laboratorium in Dorpat ich diese Arbeit ausgeführt habe, erlaube ich mir auch an dieser Stelle meinen tiefempfundenen Dank auszudrücken.

Leipzig, Marpmanns Privat-Laboratorium, November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1893.

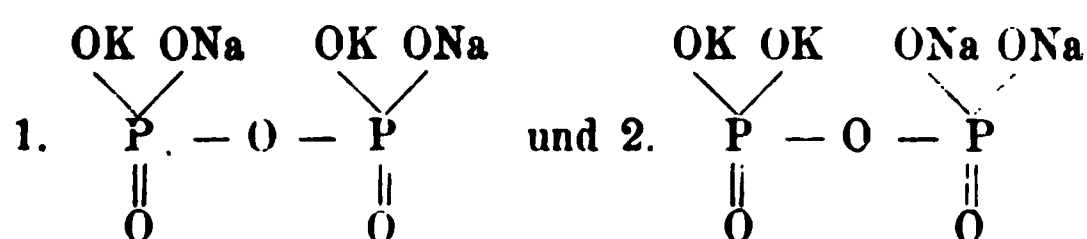
Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate.

Von

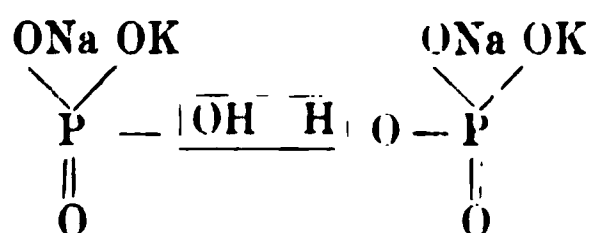
LUDWIG STAUDENMAIER-München.

Einleitung.

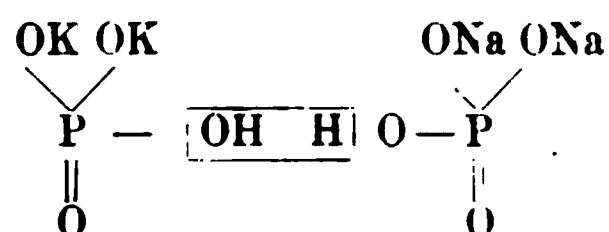
Der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit war der, ein mir von Herrn Dr. MUTHMANN vorgeschlagenes Thema auszuführen, nämlich Natriumkaliumpyrophosphat $\text{Na}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, um zu ermitteln, ob nicht zwei chemische Isomere von dieser Verbindung existieren, welche den folgenden beiden Formeln entsprechen würden:



Das erstere Salz würde eine symmetrische, das zweite eine unsymmetrische Konstitution besitzen. Das symmetrisch konstituierte müßte voraussichtlich durch Glühen des von MITSCHERLICH¹ dargestellten Kaliumnatriumorthophosphates entstehen, und zwar nach folgendem Schema:



während die unsymmetrische Verbindung sich müßte darstellen lassen durch Glühen eines Gemenges von Dikaliumorthophosphat und Dinatriumorthophosphat:



Es hätte sich daran angeschlossen ein Vergleich des von SCHWARZENBERG² mittelst $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Kalilauge dargestellten Produktes $\text{K}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit den auf obigem Wege gewonnenen Salzen.

¹ *Ann. Chim. Phys.* [1821] [2], 19, 396.

² *Ann. Chem. Pharm.* (1848) 65, 133.

Behufs Darstellung des unsymmetrischen Salzes wollte ich mir zunächst Dikaliumphosphat bereiten in einer der Darstellung von Dinatriumphosphat analogen Weise aus Phosphorsäure, resp. Monokaliumphosphat und kohlensaurem Kalium. Merkwürdigerweise erhielt ich jedoch auf diesem Wege die gewünschte Verbindung nicht und zog deshalb die diesen Gegenstand behandelnde Originallitteratur zu Rate. Da ich dabei sehr widersprechende Angaben über diese scheinbar so einfach zu erhaltende Verbindung fand, beschloß ich, mir durch eigene Versuche darüber nähere Aufklärung zu verschaffen. — Das Ergebnis dieser Untersuchung, die sich so in die Länge zog, daß ich von meinem ursprünglichen Thema ganz abgelenkt wurde, möchte ich in folgendem ausführlich mitteilen.

I. Molekularverbindungen von Mono- und Dikaliumphosphat.

Litteratur.

Die Litteratur über Dikaliumphosphat ist durchaus älteren Datums. Zunächst ist eine Angabe THOMSONS zu erwähnen, welcher das Salz in Form von alkalisch reagierenden kleinen durchsichtigen Quadratoktaedern mit oft abgestumpften Grundkanten erhalten haben will, und zwar aus Kaliumkarbonat und „kalkhaltiger Phosphorsäure“. Dem widerspricht direkt eine Angabe GRAHAMS,³ welcher einen Versuch beschreibt, Trikaliumphosphat darzustellen. Er versetzte zu diesem Zwecke eine Orthophosphorsäurelösung mit überschüssiger Kalilauge und erhielt auf diese Weise einen „teils flockigen, teils sandigen“ Niederschlag, der indessen nichts als „Biphosphat von Kali“ (also Monokaliumphosphat) war. Diesen beiden Notizen widerspricht wieder die Beschreibung von BERZELIUS,⁴ die ich wörtlich citiere: „Wird gewöhnliche Phosphorsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, bis die Flüssigkeit anfängt, deutlich alkalisch zu reagieren, und dieselbe dann zum Krystallisieren verdunstet, so setzt sich ein Salz in unregelmäßigen Krystallen daraus ab. Dasselbe enthält ein

Atom Krystallwasser und ist $\text{K}^2\ddot{\text{P}} + \ddot{\text{H}}$ (gleich K_2HPO_4 , indem BERZELIUS das basische Wasser als Krystallwasser auffaßt). Wird dieses Salz bis zum Glühen erhitzt, so geht das Wasseratom weg, und man hat angenommen, daß sich das Salz dadurch in *b*-phosphorsaures

¹ Ich beabsichtige, dasselbe später zu bearbeiten.

² Siehe GMELIN, *Handb. d. theor. Chem.* [1827] 1, 2. Abt., 537.

³ *Pogg. Ann.* [1834] 32, 47. — ⁴ *Lehrb. d. Chem.* [1845] 3, 5. Aufl., 136.

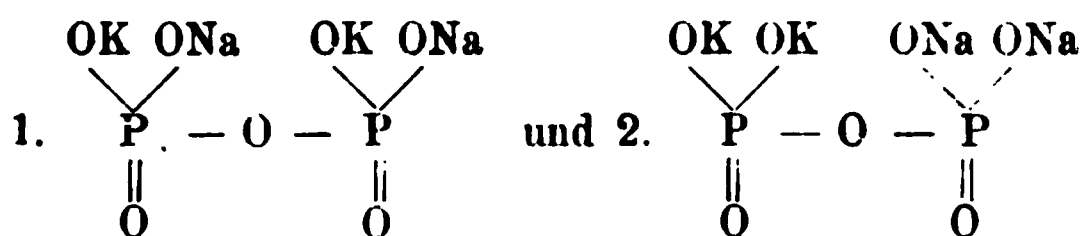
Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate.

Von

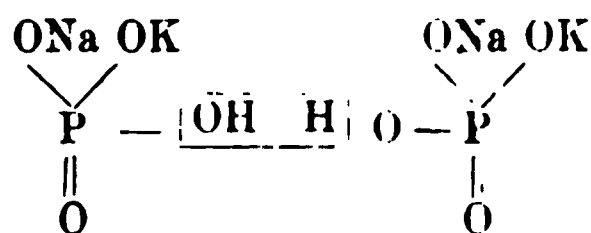
LUDWIG STAUDENMAIER-München.

Einleitung.

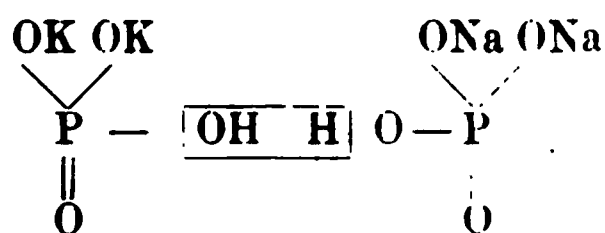
Der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit war der, ein mir von Herrn Dr. MUTHMANN vorgeschlagenes Thema auszuführen, nämlich Natriumkaliumpyrophosphat $\text{Na}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, um zu ermitteln, ob nicht zwei chemische Isomere von dieser Verbindung existieren, welche den folgenden beiden Formeln entsprechen würden:



Das erstere Salz würde eine symmetrische, das zweite eine unsymmetrische Konstitution besitzen. Das symmetrisch konstituierte müßte voraussichtlich durch Glühen des von MITSCHERLICH¹ dargestellten Kaliumnatriumorthophosphates entstehen, und zwar nach folgendem Schema:



während die unsymmetrische Verbindung sich müßte darstellen lassen durch Glühen eines Gemenges von Dikaliumorthophosphat und Dinatriumorthophosphat:



Es hätte sich daran angeschlossen ein Vergleich des von SCHWARZENBERG² mittelst $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Kalilauge dargestellten Produktes $\text{K}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit den auf obigem Wege gewonnenen Salzen.

¹ *Ann. Chim. Phys.* [1821] [2], 19, 396.

² *Ann. Chem. Pharm.* (1848) 65, 133.

reagierten und sehr zerfließlich waren. Dies letztere Salz mußte ich nach BERZELIUS' Angabe für das gesuchte Dikaliumphosphat halten, und es ging daher mein Bestreben dahin, dasselbe in größser Menge und in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Es lag am nächsten, genau abgewogene Mengen der beiden Substanzen, nämlich 1 Mol. KH_2PO_4 und $\frac{1}{2}$ Mol. K_2CO_3 , aufeinander einwirken zu lassen. Zahlreiche in dieser Weise angestellte Versuche ergaben jedoch immer dasselbe negative Resultat: Aus den stark eingedampften Lösungen schied sich regelmässig kohlen-saures Kalium¹ aus. Es wurde eine die Salze in dem angegebenen Verhältnis enthaltende Lösung längere Zeit gekocht und auf Kohlen-säure untersucht; dabei stellte sich heraus, daß trotzdem noch Karbonat in derselben enthalten war, und mehrere unter sorgfältigem Abschlufs der Luftkohlensäure angestellte Versuche bewiesen, daß 1 Mol. KH_2PO_4 aus $\frac{1}{2}$ Mol. K_2CO_3 die Kohlensäure auch bei anhaltendem Kochen nicht völlig auszutreiben vermag. Die entstehende Verbindung mußte also wohl eine intermediäre, zwischen KH_2PO_4 und K_2HPO_4 liegende sein.

Vom Natrium ist eine derartige Verbindung bekannt, nämlich $\text{Na}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches von FILHOL und SENDERENS² dargestellt worden ist. Dieselben erhielten auch ein intermediäres Kaliumnatrium-, sowie ein Ammoniumnatriumphosphat. RAMMELSBERG³ beschreibt ein Thalliumphosphat $\text{Tl}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_3$. Vom Kalium konnten FILHOL und SENDERENS ein solches Produkt indessen nicht erhalten, was nach den oben von mir mitgeteilten Versuchen auch nicht zu verwundern ist. Ich stellte mir noch Lösungen dar, die auf 1 Mol. KH_2PO_4 $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{5}$ Mol. K_2CO_3 enthielten; dieselben gaben beim Eindunsten indessen immer entweder Monokaliumphosphat oder Kaliumkarbonat.



Nachdem die beschriebenen Versuche gezeigt hatten, daß das gesuchte neue Phosphat in der angegebenen Weise direkt nicht zu erhalten sei, machte ich schliesslich eine Beobachtung, die die Darstellung beliebig grosser Quantitäten desselben ermöglichte. Filtriert man nämlich das aus einer auf 1 Mol. KH_2PO_4 $\frac{1}{3}$ Mol. K_2CO_3

¹ Es ist darunter, auch bei den später zu beschreibenden Fällen, ein Gemisch von K_2CO_3 und KHCO_3 zu verstehen.

² *Compt. rend.* [1881] **93**, 388; [1882] **94**, 649 und **95**, 343.

³ *Berl. akad. Ber.* [1882] 283.

thaltenden Lösung sich ausscheidende Monokaliumphosphat ab, st einige Wochen über Schwefelsäure stehen, filtriert wieder ab d fährt so fort, so kommt schliesslich ein Punkt, an dem ein menge der beiden Substanzen, Monokaliumphosphat und der bekannten Verbindung, auskrystallisiert. Die Flüssigkeit ist dann r zähflüssig und schleimig geworden; filtriert man sie nochmals und läßt wiederum über Schwefelsäure stehen, so krystallisiert : gesuchte Körper ganz rein, ohne eine Spur von Monokaliumphosphat, aus. Beim Filtrieren der äusserst dickflüssigen Lösung d besondere Vorsichtsmafsregeln anzuwenden; es muß vermieden rden, daß dieselbe bei der Operation Wasser oder Kohlensäure zieht. Ich verfuhr in der Weise, daß ich sie auf ein schwach gefeuchtetes Filter brachte (trockene Filter werden von der Flüssigkeit nicht benetzt) und dasselbe unter einer luftdicht schliessenden siccatorglocke stehen liefs. Eine aus 50 g KH_2PO_4 und 18 g K_2CO_3 haltene, einen Raum von ca. 50 ccm einnehmende Flüssigkeitsmenge brauchte ungefähr 8—12 Stunden, bis sie durchgelaufen war. chdem sich eine genügende Menge der Substanz abgeschieden tte, mußte dieselbe von der Mutterlauge getrennt und getrocknet rden, was wegen der Zerfließlichkeit der Krystalle und der upösen Beschaffenheit der Flüssigkeit keine leichte Aufgabe war.

wurden jene zu diesem Zwecke auf einem Thonteller annähernd trocknet, dann, darauf ausgebreitet, einen Tag im Exsiccator über hwefelsäure stehen gelassen, darauf gröblich gepulvert, das Pulver ischen zwei Thonplatten geprefst und eine Zeitlang im Vacuum-siccator gelassen.

Die Analyse des so gereinigten Produktes wurde auf folgende eise ausgeführt: Um die Substanz vollkommen von anhängendem asser zu befreien, wurde dieselbe ca. 3 Wochen im Exsiccator er Phosphorpentoxyd gelassen; die Gewichtsabnahme betrug nie hr als 0.1—0.2 %, der Körper verliert also sein Krystallwasser i gewöhnlicher Temperatur nicht. Dann wurde etwa 20 Stunden g auf 80—100° erhitzt, bei welcher Temperatur das Krystall-asser vollständig fortgeht; bei schwachem Glühen entweicht das nstitutionswasser. Die Phosphorsäure wurde als Magnesiumpyro-osphat nach bekannter Methode bestimmt.¹ Am umständlichsten

¹ Im *Handb. anal. Chem.* von ROSE-FINKNER (6. Aufl. [1871] S. 513) le ich die Angabe, daß bei Gegenwart von Kaliumsalzen der Niederschlag von moniummagnesiumphosphat kaliumhaltig sei und deshalb eine zweimalige lung nötig wäre. Ich habe die entgegengesetzte Erfahrung gemacht; die

waren natürlich die Kaliumbestimmungen; die Phosphorsäure, entweder als Ferriphosphat oder als Bleiphosphat (durch Fällung mit Bleiacetat) entfernt. Die letztere Methode, die mir sehr gute Resultate gab, hat nur das Unangenehme, daß das phosphorhaltige Blei in äußerst feiner Verteilung sich abscheidet; man muß den Niederschlag mehrere Tage lang sich absetzen lassen, um ihn zu filtrieren zu können.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

Wasserbest.: 0.8229 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 90° 0.0899 g H_2O ;

Krystallwasser gefunden: 3.69 %;

0.8229 g verloren beim schwachen Glühen 0.0899 g H_2O ;

Gesamtwasser: 10.92 %;

0.9957 g verloren 0.1088 g H_2O ; Gesamtwasser: 10.93 %.

Eine andere Darstellung ergab:

0.9119 g verloren 0.1004 g H_2O ; Gesamtwasser: 11.01 %.

Von dieser Portion wurde auch eine Phosphorsäure- und Kaliumbestimmung ausgeführt:

0.5921 g Substanz gaben 0.3907 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5 : 42.21 %;

0.3821 g „ „ 0.3328 g K_2SO_4 ; K_2O : 47.05 %.

Eine dritte, aus anderem Material dargestellte Portion, bei der auf das Trocknen eine besondere Sorgfalt verwendet worden war, ergab:

0.2499 g Substanz verloren beim Glühen 0.0268 g H_2O ; Gesamt H_2O 10.92 %;

0.3640 g „ gaben 0.2412 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5 : 42.39 %;

0.2499 g „ „ 0.2170 g K_2SO_4 ; K_2O : 46.90 %.

Fassen wir die mitgeteilten, wie man sieht, sehr gut miteinander übereinstimmenden Resultate zusammen, indem wir von den gefundenen Prozentzahlen das Mittel nehmen¹ und die so erhaltenen Werte durch Molekulargewichte dividieren, so erhalten wir:

von mir erhaltenen Niederschläge erwiesen sich bei sorgfältiger Prüfung als kaliumfrei.

Ebenso glaube ich auf Grund meiner Erfahrungen eine zweite Angabe von ROSE-FINKENER beanstanden zu müssen. Es wird nämlich dort die Bestimmung der Phosphorsäure als Silberphosphat empfohlen; zur Fällung soll man Silbernitrat verwenden und die freiwerdende Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen zur Trockene entfernen. Trotz mehrfacher Versuche ist es mir nicht gelungen, nach dieser Methode brauchbare Resultate zu erhalten, da die Salpetersäure in der angegebenen Weise nicht völlig entfernen läßt, so daß ich von der weiteren Anwendung des Verfahrens abstand.

¹ Die dritte, mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Analyse wurde dabei in Anrechnung gebracht.

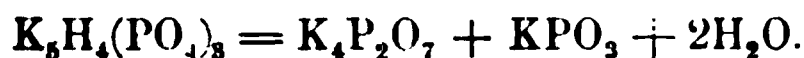
			Ber. für $K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O$
Krystallwasser	3.69%	0.2049	3.58
Konstitutionswasser	7.17%	0.3982	7.16
P_2O_5	42.33%	0.3050	42.38
K_2O	46.95%	0.4980	46.88
	100.14		100.00

Es verhält sich also in der untersuchten Substanz Krystallwasser H_2O : Konstitutionswasser H_2O : P_2O_5 : $K_2O = 2 : 4 : 3 : 5$, was auf die Formel $K_5H_4(PO_4)_3 + H_2O$ führt. Fassen wir den Körper als eine Molekularverbindung von Mono- und Dikaliumphosphat auf, so erhalten wir die Formel $KH_2PO_4, 2K_2HPO_4, H_2O$; an der angegebenen Zusammensetzung des Produktes ist nicht zu zweifeln, da auf die Reindarstellung, wie gesagt, große Sorgfalt verwendet worden ist und bei drei verschiedenen Portionen übereinstimmende analytische Resultate erhalten wurden.

Eigenschaften. Nach der Untersuchung des Herrn Dr. MUTHMANN krystallisiert die Substanz im rhombischen System. Sie bildet nach einer der Hauptachsen gestreckte, centimeterlange und 1—2 mm dicke Krystalle, die vorherrschend zwei Pinakoide zeigen; das Prisma tritt nur als schmale Abstumpfung auf. Die Endflächen sind gerundet und meist kaum zu erkennen. Eins der vorherrschenden Pinakoide ist die Ebene der optischen Achsen; auf dem anderen steht die erste Mittellinie senkrecht. Durch dieses sieht man die beiden optischen Achsen austreten.

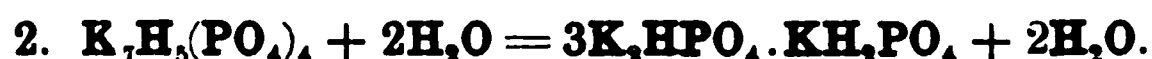
Die Krystalle sind sehr zerfließlich und lösen sich äußerst leicht in Wasser. Die Reaktion ist alkalisch. Ein Umkrystallisieren derselben ist nicht möglich, da aus der wässerigen Lösung zunächst wieder Monokaliumphosphat krystallisiert.

Beim Glühen verliert das Salz sein Wasser und hinterläßt einen Rückstand, der erst über dem Gebläse zum Schmelzen zu bringen ist. Derselbe besteht aus einem Gemisch von Kaliumpyrophosphat und Kaliummonometaphosphat:



Behandelt man den Glührückstand mit Wasser, so wird Kaliumpyrophosphat aufgelöst, während das fast unlösliche Monometaphosphat zurückbleibt; die abfiltrierte Lösung giebt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag. Wird dagegen der Glührückstand mit Wasser längere Zeit gekocht, so entsteht beim Zufügen von Silbernitrat eine gelbe Fällung, weil das monometaphosphorsaure Kalium in Orthophosphat übergeführt worden ist.

Es ist die beschriebene Verbindung offenbar identisch mit dem von BERZELIUS¹ erhaltenen und von demselben als Dikaliumphosphat beschriebenen Körper. Es erklärt dies auch das Verhalten des von BERZELIUS untersuchten Glührückstandes. Wäre das Salz von BERZELIUS, welches derselbe übrigens nicht analysiert zu haben scheint, Dikaliumphosphat gewesen, so hätte sich beim Glühen nur Pyrophosphat bilden, und die Lösung, die sich beim Kochen nicht verändert, hätte einen weissen $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ Niederschlag geben müssen. BERZELIUS hat seinen Glührückstand wahrscheinlich bis zu völliger Lösung gekocht und erhielt dann aus der ein Gemenge von KH_2PO_4 und $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ haltenden Flüssigkeit den gelben Silberniederschlag.



Eine kaliumreichere Verbindung als die oben beschriebene konnte ich bei Anwendung von Kaliumkarbonat in reinem Zustande nicht erhalten, doch bekommt man eine solche, wenn auch nicht das Dikaliumphosphat, indem man statt des Karbonates Kaliumhydroxyd anwendet. Es wurde in folgender Weise verfahren:

Monokaliumphosphat wurde mit reinem, aus alkoholischem Kali dargestellten, Kaliumhydroxyd vermischt, und zwar wurden auf 50 g KH_2PO_4 etwa 23 g KOH angewendet. Zur Bildung von K_2HPO_4 würden ca. 20.6 g nötig gewesen sein. Das Gemenge wurde mit etwa 50 ccm Wasser unter Abschlufs der Luftkohlensäure so lange digeriert, bis vollkommene Lösung eingetreten war, und diese in einen gut schliessenden Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Lange Zeit schien aus der sirupdicken Flüssigkeit nichts krystallisieren zu wollen; erst nach mehrwöchentlichem Stehen wurde der Beginn einer Ausscheidung beobachtet; nach etwa zwei Monaten hatte sich die Krystallisation so weit vermehrt, dafs zur Analyse geschritten werden konnte. Da durch eine krystallographische Untersuchung, namentlich durch Vergleichung der optischen Achsenwinkel, konstatiert werden konnte, dafs diese zuletzt erhaltene Verbindung nicht mit der oben beschriebenen $\text{K}_5\text{H}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identisch war, so hoffte ich nunmehr sicher, das gesuchte Dikaliumphosphat unter den Händen zu haben. Es war diese Vermutung um so begründeter, als vor kurzem BERTHELOT² durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens festgestellt hat, dafs die Verbindung K_2HPO_4 in wässriger Lösung sehr wohl beständig ist, doch ergab die Analyse, dafs auch hier ein inter-

¹ L. c., siehe S. 384.

² *Compt. rend.* [1891] 113, 851.

mediäres Produkt vorlag. Im ganzen wurden drei Portionen dargestellt und analysiert. Die Reindarstellung der Krystalle, sowie die Analyse wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie beim vorhergehenden Salze; doch waren die Schwierigkeiten hier noch grössere, weil die Mutterlauge noch zähflüssiger und die Krystalle noch zerfließlicher waren.

1. Portion:

0.5312 g verloren beim Glühen 0.0633 g; Gesamtwasser: 11.91%
 0.4067 g " " " 0.0481 g; " 11.83%
 0.1845 g " " " 0.0219 g; " 11.87%.
 0.3089 g gaben 0.1966 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5 : 40.71%;
 0.4708 g " 0.4142 g K_2SO_4 ; K_2O : 47.54%.

2. Portion:

0.8009 g verloren bei 90° 0.0408 g; Krystallwasser: 5.09%.
 Der Rückstand verlor beim Glühen 0.0542 g; Konstitutionswasser: 6.76%.
 0.2603 g gaben 0.1658 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5 : 40.75%;
 0.4268 g " 0.3767 g K_2SO_4 ; K_2O : 47.68%.

3. Portion. Diese Portion wurde sehr sorgfältig getrocknet, indem sie in möglichst fein gepulvertem Zustande vier Wochen lang über Schwefelsäure stehen gelassen wurde.

0.6714 g verloren bei 90° 0.0337 g; Krystallwasser: 5.02%.
 Der Rest verlor beim Glühen 0.0437 g; Konstitutionswasser: 6.51%.
 0.6450 g verloren bei 90° 0.0319 g; Krystallwasser: 4.95%.
 Der Rest verlor beim Glühen 0.0433 g; Konstitutionswasser: 6.71%.
 0.5382 g gaben 0.3444 g $Mg_2P_2O_7$; P_2O_5 : 40.93%.

Wie man sieht, habe ich eine große Anzahl Analysen von dieser Verbindung ausgeführt; es geschah dieses deshalb, weil die sich ergebende Formel eine ziemlich komplizierte ist, und ich die Verschiedenheit der Verbindung vom Dikaliumphosphat und von dem mittelst Kaliumkarbonat erhaltenen Körper mit Sicherheit konstatieren wollte. Nehmen wir wieder das Mittel obiger Prozentzahlen, indem wir die letzte mit besonders sorgfältig getrocknetem Material ausgeführte Analyse doppelt in Anrechnung bringen, und dividieren wir durch die Molekulargewichte, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

Gesamtwasser				Ber. für $K_7H_5(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$	
(1. Portion):	11.87%			5.18%	
Krystallw. H_2O	5.01%	} 11.65	0.2782	6.48%	} 11.66
Konstitutionsw. H_2O	6.64%		0.3688	40.87%	
P_2O_5	40.83%		0.2874	47.47%	
K_2O	47.61%		0.5050		
	<u>100.09</u>			<u>100.00</u>	

Aus den obigen Molekularzahlen berechnet sich das Verhältnis: $P_2O_5 : K_2O : \text{Krystallwasser} : \text{Konstitutionswasser} = 4 : 7.03 : 3.78 : 5.14$, für das wir in Anbetracht der kleinen Menge Wasser und der Schwierigkeit, welche die Bestimmung speziell des Krystallwassers darbot, ohne weiteres 4:7:4:5 setzen können. Die Verbindung besitzt also die Formel $K_7H_5(PO_4)_4 + 2H_2O$ oder $3K_2HPO_4 \cdot KH_2PO_4 + 2H_2O$.

Eigenschaften. Die in Frage stehende Verbindung ist der unter 1 beschriebenen außerordentlich ähnlich; die Krystalle sind noch zerfließlicher und meist sehr undeutlich ausgebildet. Einen Unterschied zwischen den beiden Körpern möchte ich erwähnen; läßt man einzelne Krystalle einige Zeitlang auf dem Thonteller an feuchter Luft liegen, so zerfließt die Verbindung $3K_2HPO_4 \cdot KH_2P_4 + 2H_2O$ vollständig, und wird die Flüssigkeit aufgesaugt; die Verbindung $2K_2HPO_4 \cdot KH_2PO_4 + H_2O$ dagegen bildet, wenn man sie zerfließen läßt, immer etwas Monokaliumphosphat, das auf dem Thonteller zurückbleibt und an den sauren Reaktion zu erkennen ist. Beim Glühen verhalten sich die Salze gleich; auch das zweite hinterläßt ein Gemisch von $K_4P_2O_7$ und schwer löslichem KPO_3 .

Ich habe nun noch untersucht, ob sich aus der von den Krystallen der zweiten Verbindung abfiltrierten Mutterlauge ein anderer als der beschriebene Körper ausscheidet; das Filtrieren wurde unter denselben Vorsichtsmafsregeln, wie oben angegeben, unter sorgfältiger Ausschließung der Luftkohlensäure vorgenommen. Die aus dem Filtrate auskrystallisierte Substanz erwies sich bei der Analyse als vollkommen identisch mit dem beschriebenen Produkte, so daß die Möglichkeit einer Darstellung des Dikaliumphosphates¹ auf diesem Wege ausgeschlossen erscheint.

Es wurden auch noch Lösungen angesetzt, welche mehr Kali enthielten, als zur Bildung von Dikaliumphosphat notwendig ist. Es wurde angewendet:

- | | | | | |
|----|----------|------------|------|-----|
| 1. | auf 30 g | KH_2PO_4 | 21 g | KOH |
| 2. | „ 30 g | „ | 26 g | „ |
| 3. | „ 30 g | „ | 29 g | „ |

und die äußerst konzentrierten Lösungen wurden mehr als sieben Monate lang über Schwefelsäure stehen gelassen. Aus Lösung 1 hatte sich nach dieser Zeit gar nichts ausgeschieden; in 2 und 3 dagegen befand sich eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation. Leider sind diese Nadeln jedoch nicht von der ganz zähflüssigen Mutterlauge zu

¹ Auch Li_2HPO_4 und Tl_2HPO_4 existieren nicht. RAMMELSBERG, *Berl. Akad. Ber.* [1882] 283.

trennen und eine Untersuchung derselben unmöglich. Es kann sein, daß dieselben Trikaliumphosphat sind; GRAHAM¹ will ja diese Verbindung in kleinen Nadeln erhalten haben; indessen kann ich darüber nichts Bestimmtes mitteilen. Eine Angabe GRAHAMs muß ich übrigens berichtigen; beim Hinzufügen eines Überschusses von Kali zu Orthophosphorsäurelösung soll ein „teils flockiger, teils sandiger“ Niederschlag entstehen. Ich habe niemals derartiges beobachtet, und glaube ich, daß das von GRAHAM erhaltene Präcipitat seine Entstehung einem Kalkgehalte der von ihm verwendeten Phosphorsäure verdankt.

Auch eine Angabe von DARRACQ,² die in GMELIN-KRAUTS *Lehrbuch* übergegangen ist, möchte ich noch kurz erwähnen. Bei „heftigem Glühen“ von Monokaliumphosphat mit Kali oder mit Kaliumchlorat soll Trikaliumphosphat in Form einer „fast nur in heißem Wasser löslichen“ Schmelze entstehen. Offenbar hat DARRACQ Kaliummonometaphosphat unter den Händen gehabt; denn erstens stimmen die von DARRACQ angegebenen Eigenschaften auf diesen Körper, und zweitens hat MADRELL⁴ in derselben Weise — aus KH_2PO_4 und KClO_3 — das Metaphosphat dargestellt. Das Trikaliumphosphat ist jedenfalls — das geht aus meinen Untersuchungen hervor — so leicht löslich in Wasser, daß es analysenrein aus der wässrigen Lösung kaum erhalten werden kann.

Eine Thatsache, die ich im Verlaufe der Untersuchung öfters beobachtet habe und welche im Anfange sehr störend gewirkt hat, ist folgende: Eine Lösung, welche auf 1 Mol. KH_2PO_4 1 Mol. KOH enthält, in der also nach der citierten Arbeit von BERTHELOT K_2HPO_4 vorhanden sein muß, zieht sehr stark Kohlensäure an. So kann man sie z. B. an kohlensäurehaltiger Luft auf dem Wasserbade nicht eindampfen; man erhält dann regelmäfsig zunächst eine grofse Menge von kohlensaurem Kalium. Bekanntlich verhält sich in Bezug auf die Kohlensäureaufnahme eine Lösung von Na_2HPO_4 ganz analog;⁵ sie braust dann mit stärkeren Säuren auf, enthält also die Kohlensäure chemisch gebunden. Doch krystallisiert aus derselben wieder das Dinatriumphosphat aus, während bei der Kaliumverbindung die Sache anders liegt; hier erhält man zunächst Kaliumkarbonat und dann Monokaliumphosphat, resp. die zuerst beschriebene intermediäre Verbindung $\text{K}_5\text{H}_4(\text{PO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.

¹ L. c. siehe Seite 384. — ² *Ann. Chim.* [1802] 40, 176.

³ 6. Aufl., 2, 1, S. 30. — ⁴ *Ann. Chem. Pharm.* [1847] 61, 62.

⁵ *Lieb. Ann.* [1847] 62, 349 und [1851] 79, 112 und HEIDENHAIN und LOTH. MEYER, *Ann. Suppl.* 2; [1862/3] 157.

II. Molekularverbindungen von Orthophosphorsäure und Monoalkaliphosphaten.

RAMMELSBERG beschreibt in seiner Arbeit über Lithium- und Thalliumphosphate ¹ ein übersaures Lithiumphosphat von der Formel $\text{LiH}_5(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Da derartige Verbindungen für die theoretische Chemie manches Interesse besitzen, so habe ich untersucht, ob auch die übrigen Alkalien mit der Orthophosphorsäure „übersaure Salze“ geben. Es gelang mir in der That, die entsprechenden Verbindungen des Kaliums, Ammoniums und Natriums zu erhalten, die ich im folgenden kurz beschreibe.

1. Fünffachsaures Kaliumorthophosphat



Es wurden Monokaliumphosphat- und Orthophosphorsäurelösung in molekularem Verhältnisse miteinander vermischt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade fast bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Erkalten (eventuell auch erst nach längerem Stehen) schied sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation ab. Die Kalium- und Phosphorsäurebestimmungen wurden ausgeführt, wie oben angegeben, das Wasser in der Weise bestimmt, daß die Substanz mit Bleioxyd oder Magnesiumoxyd gemengt und in Porzellantiegel geglüht wurde.

0.4729 g	verloren beim Glühen	0.0943 g	entspr.	19.94%	H ₂ O,
0.6786 g	„	„	0.1356 g	„	19.98% H ₂ O,
0.3767 g	gaben	0.3553 g	Mg ₂ P ₂ O ₇	„	60.34% P ₂ O ₅ ,
0.4452 g	„	0.1645 g	K ₂ SO ₄	„	19.95% K ₂ O,

	Gefunden	Ber. für KH ₅ (PO ₄) ₂
H ₂ O	19.96	19.23
P ₂ O ₅	60.34	60.68
K ₂ O	19.95	20.09
	<hr/> 100.25	<hr/> 100.00

Der Umstand, daß etwa 0.7% H₂O zu viel gefunden wurde, ist darauf zurückzuführen, daß die Substanz hygroskopisch ist und auch beim Pressen zwischen Thonplatten im Vacuum über Schwefelsäure hartnäckig etwas Wasser zurückhält. Geschmack und Reaktion des Salzes ist natürlich sehr stark sauer. Genaueres über die Krystallform konnte nicht festgestellt werden; die Krystalle bilden nach einer Achse sehr stark verlängerte Nadeln, die meist die ganze Breite der Krystallisierschale einnehmen und leicht decimeterlang

¹ Berl. akad. Ber. [1882] 283.

erhalten werden; oft erscheinen sie durch Vorherrschen eines Flächenpaares abgeplattet. Jedenfalls sind sie gänzlich verschieden vom Monokaliumphosphat. Bringt man einen Krystall mit Alkohol in Berührung, so wird er sofort milchweiß; es ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß der Alkohol die Verbindung zersetzt, indem die Phosphorsäure aufgelöst wird und das Monokaliumphosphat ungelöst zurückbleibt. Bei mäßiger Glühhitze entweicht zunächst Wasser, dann langsam freie Phosphorsäure, und es hinterbleibt schließlich ein über dem Bunsenbrenner unschmelzbarer, in Wasser fast unlöslicher Rückstand von monometaphosphorsaurem Kalium. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde zu ca. 127° bestimmt; die Schmelze erstarrt nicht wieder und bildet eine zähe Masse, die sich in lange Fäden ausziehen läßt.

Es wurde auch das entsprechende Ammoniumsalz aus Diammoniumphosphat und etwas mehr als der berechneten Menge Orthophosphorsäure dargestellt. Dasselbe verhält sich in Bezug auf Krystallform, Reaktion und Zersetzbarkeit durch Alkohol dem Kaliumsalz völlig analog und besitzt zweifellos die entsprechende Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$. Von einer Analyse desselben konnte deshalb Abstand genommen werden.

2. Fünffachsaures Natriumorthophosphat $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$.

Dies Salz wurde genau wie das Kaliumsalz dargestellt.

Die analytischen Resultate sind folgende:

0.3867 g verloren beim Glühen mit PbO 0.0825 g entspr. 21.33 % H_2O ,
 0.2939 g gaben 0.2983 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ „ 64.92 % P_2O_5 ,
 0.2510 g „ 0.0801 g Na_2SO_4 „ 13.94 % K_2O .

	Gefunden	Ber. für $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$
H_2O	21.33	20.64
P_2O_5	64.92	65.14
Na_2O	13.94	14.22
	100.19	100.00

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 131° , also etwas höher, als der des Kaliumsalzes; im übrigen sind die Eigenschaften der beiden Verbindungen völlig dieselben, und was oben für die Kaliumverbindung gesagt wurde, gilt auch für das Natriumsalz. Die Krystalle sind in Habitus und Aussehen ganz übereinstimmend, was sehr auffallend ist, da Kalium- und Natriumsalze fast nie isomorph sind. Leider waren die Substanzen zu einer krystallographischen Untersuchung ganz ungeeignet.

Kurz zusammengefasst sind die Resultate meiner Untersuchung folgende:

1. Dikaliumphosphat ist bis jetzt nicht krystallisiert erhalten worden, und alle darauf bezüglichen Angaben in der Litteratur sind unrichtig. Was BERZELIUS für Dikaliumphosphat hielt, ist wahrscheinlich die unter 2 erwähnte intermediäre Verbindung.

2. Aus einer Monokaliumphosphat und Kaliumkarbonat enthaltenden wässerigen Lösung erhält man die Verbindung



3. Aus Monokaliumphosphat und 1 Mol. Kali haltender Lösung erhält man eine Verbindung von der Formel



4. Kalium-, Ammonium-, und Natriumphosphat geben mit überschüssiger Phosphorsäure fünffachsaure Salze von der Formel



München, Laboratorium des mineralogischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1893.

— — — — —

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff, von H. J. VAN DE STADT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 322—332.)

Zunächst wurde festgestellt, daß der langsamen Oxydation annähernd die Gleichung: $4\text{PH}_3 + 5\text{O}_2 = 2\text{PO}_2\text{H} + 2\text{PO}_3\text{H}_2 + 2\text{H}_2$ entspricht. Die metaphosphorige Säure PO_2H bildete sich in glänzenden federförmigen Krystallen beim Diffundieren von Sauerstoff in PH_3 bei $25\frac{1}{2}$ mm Druck. Durch wenig Wasserdampf geht dieselbe in krystallisierte PO_3H_2 über. Ferner wurde gefunden, daß Explosion nicht durch stark ausgeprägte vorangehende Beschleunigung der Oxydation eingeleitet wird, sondern daß große Oxydationsgeschwindigkeiten ohne Explosion und kleine Geschwindigkeiten mit Explosion vorkommen können. Obwohl nun Verdünnung Explosion herbeiführt, so beruht dies doch nicht auf einer Reaktionsbeschleunigung durch die Verdünnung. Feuchtigkeit hemmt die Umwandlung bei großer Verdünnung.

Hofmann.

Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen: Komponenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt, von N. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 359—389).

Hofmann.

Die molekulare Zusammensetzung von Flüssigkeiten, von WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS. (*Journ. chem. soc.* 63, 1089—1109.)

Studium der Eigenschaften einiger starker Lösungen, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* 63, 998—1027.)

Die Untersuchung, bei welcher Wasser, Benzol, Eisessig, Schwefelsäure und Naphthalin als Lösungsmittel herangezogen wurden, ergab, daß die geringen Unregelmäßigkeiten, die bei schwachen Lösungen auftreten, nicht als unwesentlich angesehen werden dürfen, da sie bei starken Lösungen die markanteste Erscheinung bilden. Es scheint bewiesen, daß diese Unregelmäßigkeiten eine Folge der Gegenwart definierter Verbindungen des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz sind, und daß die Existenz solcher Verbindungen nicht auf Fälle beschränkt ist, in denen Wasser als Lösungsmittel dient.

Moraht.

Das chemische Potential der Metalle, von W. D. BANCROFT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 289—297.)

Über die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze, von K. ZENGELIS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 298—313.)

Hofmann.

Die Benutzung von Kupfernitrat im Voltameter, und das elektrochemische Äquivalent des Kupfers, von FREDERICK E. BEACH. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 81—88.)

Zwei Versuchsreihen ergaben als Äquivalent des Kupfers $(3294.8 \pm 0.43) \times 10^{-7}$ und $(3293.9 \pm 0.39) \times 10^{-7}$; aus dem von RICHARDS (*diese Zeitschr.* 1, 150 ff.) gefundenen Atomgewicht für Cu = 63.644 berechnet, ergibt sich Äq. = $(3294.5 \pm 0.1) \times 10^{-7}$.

Moraht.

Über den osmotischen Druck, von ANDREA NACCARI. 2. Mitteilung. (*Atti della R. Accademia dei Lincei* 5, 136 [1893]).

Über das thermoelektrische Verhalten magnetisierter Metalle, von BLASERNA. (*Atti della R. Accademia dei Lincei* 6, 162 [1893].)

Über die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen, von CARRARA. (*Atti della R. Accademia dei Lincei* 5, 148 [1893]).

Studium über die Erscheinungen bei gleichzeitig zusammentreffenden Kontrastfarben; sowie ein Photometer zur Messung der Intensität verschieden gefärbten Lichtes, von ALFRED M. MAYER. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 1—22.)

Über die Hypothese der Farbe der Ionen, von GAETANO MAGNANINI. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 56—62.)

Aus seinen Versuchen über die Salze der Violursäure mit Kalium, Natrium und Ammoniak schließt Verfasser, daß, um gleichartige Absorptionsspektren verschiedener Salze zu bekommen, die Gegenwart des gleichen gefärbten Ions nicht notwendig sei, und daß deshalb das experimentelle Resultat OSTWALDS nicht notwendig zur Hypothese der gefärbten Ionen führt. Ferner soll eine Änderung des Dissoziationsgrades des gefärbten Salzes eine Änderung in der Färbung und der Absorptionsintensität auch dann nicht herbeiführen, wenn von den beiden Teilen des Salzes, nämlich dem dissoziierten und dem nicht-dissoziierten Anteil, der eine zweifellos farblos ist. Diese Schlüsse stützen sich auf die Beobachtung des Verfassers, daß die Lösungen der Violursäure selbst in alkalifreiem Wasser farblos seien, und daß die verschiedenen Salzlösungen obiger Säure ein gleiches Absorptionsspektrum besitzen.

Hofmann.

Über die Farbe der Ionen, von J. WAGNER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 314—321.) Entgegnung an H. G. MAGNANINI. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 56.)

Entgegen den Beobachtungen des letzteren findet J. WAGNER, daß die Lösungen der Violursäure in reinem Wasser violett gefärbt sind, und daß daher das Violursäureion selbst gefärbt ist. Da ferner die Salze der Säure mit verschiedenen Basen sehr verschieden gefärbt sind, wie aus der dem Original beigegebenen Farbendrucktafel ersichtlich, so ist den Behauptungen MAGNANINIS die experimentelle Grundlage entzogen.

Hofmann.

Über die Absorption des Lichts im Platin bei verschiedenen Temperaturen, von G. B. RIZZO. (*Atti della R. Accademia di Scienze di Torino*, XXVIII, 15, 823.)

Platin ist, wie Gold, Silber, Eisen, in sehr dünnen Blättchen für Licht, wenn auch in geringem Grade, durchlässig, und zwar für die Strahlen zwischen rot und blau. Verfasser konstatierte, daß diese Durchlässigkeit für Licht bei zunehmender Temperatur wächst, und zwar ist die Zunahme der Transparenz für die stärker brechbaren Strahlen größer. Verfasser ist der Ansicht, hier eine neue Beziehung zwischen Licht und Elektrizität gefunden zu haben, wenn das Platin in diesem Verhalten nicht etwa isoliert dasteht. Mit steigender Temperatur erhöht sich der galvanische Widerstand eines Leiters, und ebenso seine Durchlässigkeit für das Licht, während für die diaphanen Körper bei Zunahme der Temperatur der galvanische Widerstand und gleichzeitig die Durchlässigkeit für Licht abnimmt.

Sertorius.

Über das ultraviolette Linienspektrum des elementaren Bor, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Separatabdr. der Denkschr. math.-naturw. Klasse k. Akad. LX.*)

Die wesentlichen und charakteristischen Hauptlinien des Bor liegen im Ultravioletten, nämlich $\lambda = 3451.3$; $\lambda = 2497.7$; $\lambda = 2496.8$. Unter diesen ist die Doppellinie $\lambda = \begin{cases} 2497.7 \\ 2496.8 \end{cases}$ die kräftigste im ganzen Spektrum. Die meisten anderen ultravioletten Borlinien treten bei der spektrographischen Aufnahme viel früher hervor, als die wenigen sichtbaren Borlinien, worin das Borspektrum sich dem Spektrum des Siliciums und Kohlenstoffs ähnlich verhält.

Zu diesen Messungen wurde zwischen Borkrystallen in Bleifassung in einer Wasserstoffatmosphäre der Induktionsfunke überschlagen gelassen. Schlägt der Funke durch wässrige Borsäurelösung, oder zwischen mit Borsäurelösung befeuchteten Kohlenelektroden über, so erhält man das Lecoqsche Verbindungsspektrum. Dagegen bringt der starke Induktionsfunken von sechs Leydenerflaschen zwischen mit Borsäure getränkter Holzkohle in einer Wasserstoffatmosphäre das Spektrum des elementaren Bors hervor. *Hofmann.*

Über das Spektrum des Thalliums und seine Beziehung zu den homologen Spektren des Indiums und Galliums, von HENRY WILDE. (*Proc. Roy. Soc. 58, 369—372.*)

Die Bogenspektren des Thalliums, Indiums und Galliums zeigen homologe Linienpaare in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte: $Tl = 204$, $\lambda 6560.5349$; $In = 113.4$, $\lambda 4510.4101$; $Ga = 70$, $\lambda 4170.4031$. Die Raumweiten zwischen jedem homologen Linienpaar wachsen in der gleichen Reihenfolge.

Moravt.

Anorganische Chemie.

Die Prinzipien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussetzungen derselben, von FLAWIAN FLAWITZKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1534—1538*)

Angeichts einiger neu entdeckter Verbindungen, wie der sehr wasserhaltigen Salze $2MgBr_2 \cdot PbBr_2 + 16H_2O$ und $2MgJ_2 \cdot PbJ_2 + 16H_2O$ (R. OTTO und D. DREWS, *Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 623* Ref., *25, 190* Ref.) erinnert Verfasser an eine früher (*Journ. d. russ. chem. Ges. [1891] 23, 101—126*) von ihm aufgestellte Theorie, welche die Existenzfähigkeit dieser Verbindungen voraussagte.

Moravt.

Studien über die Bildung von Ozon aus Sauerstoff, Teil II, von W. A. SHENSTONE und MARTIN PRIEST. (*Journ. chem. soc. 63, 938—961*)

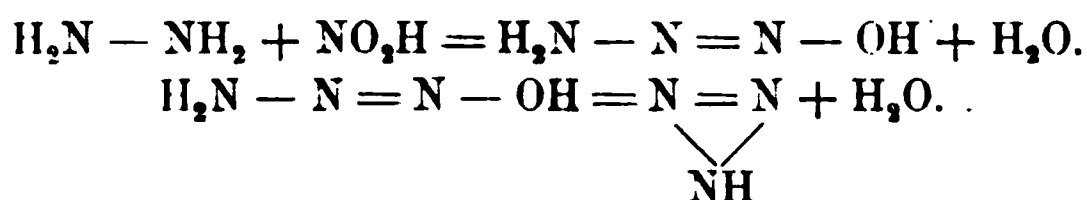
Die Hauptresultate der ausgedehnten Untersuchung sind: Bei der durch stille elektrische Entladung bewirkten Umwandlung von Sauerstoff in Ozon ist die bei gegebener Temperatur und Druck zu erhaltende Ozonmenge nahezu unabhängig von dem zur Erzeugung der Entladung angewandten Unterschied des Potentials, wenn nur der Entladungsweg nicht zu kurz ist. Ist letzteres nicht der Fall, so steht die zu erhaltende Ozonmenge im umgekehrten Verhältnis zum benutzten Potentialunterschied. Die Ozonbildung geschieht schneller bei Anwendung hoher Potentialdifferenzen, als bei der von geringen.

Moravt.

Bemerkung über die Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen, von S. U. PICKFRING. (*Journ. chem. soc.* 68, 1069—1075.)

Eine neue Art der Darstellung des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure, von ANGELO ANGELI. (*Atti della R. Accademia dei Lincei*, 12, 569 [1893].)

Verfasser wollte untersuchen, ob bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin nicht die Verbindung $\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$ entstünde, analog der Reaktion $\text{HO} - \text{NH}_2 + \text{NO}_2\text{H} = \text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$. Die Versuche ergaben, daß wahrscheinlich nur eine Amingruppe des Hydrazins im stande ist, mit salpetriger Säure zu reagieren. Bei Einwirkung von Silbernitritlösung auf eine Lösung von schwefelsaurem Hydrazin entsteht sofort das sehr explosive Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:



Die Darstellung ist so einfach, daß Verfasser sie für Vorlesungsversuche empfiehlt. Ein Reagierglas wird zur Hälfte mit einer gesättigten Lösung von Silbernitrat gefüllt und eine ebenfalls gesättigte Hydrazinsulfatlösung zugesetzt. Nach einigen Augenblicken wird der weiße, krystallinische Niederschlag auf ein Filter gebracht und ausgewaschen und etwas von der noch feuchten Verbindung auf einem Drahtnetz oder dergl. zur Explosion erhitzt. Sertorius.

Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff, von SCHLAGDEN-HAUFFEN und BLOCH. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 28, 241—242.)

Wie zu erwarten, entsteht der zuerst von KOLBE erhaltene Körper $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Hofmann.

Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf den Diamanten, das Bor und das krystallisierte Silicium, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 117, 423—425.)

Wird Diamant in einem Kohlentiegel der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens ausgesetzt, so zerfällt er zuerst nach den Spaltungsrichtungen in kleine Bruchteile, welche sich stark aufblähen, in Graphit übergehen und durch Oxydation gelbes Graphitoxyd liefern. Bei der Temperatur des elektrischen Bogens — schon bei 30 Volt und 40 Amp. — ist also der Graphit die beständige Modifikation des Kohlenstoffs. (Vergl. ROUSSEAU, *diese Zeitschr.* 5, 311.) Reines amorphes Bor, in derselben Weise behandelt, nimmt eine rote Färbung an, strahlt einen lebhaften grünen Schein aus und verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen. An den Elektroden findet man schwarze, aus Borkarbid bestehende Massen. Silicium schmilzt im Flammenbogen und geht unter Siederscheinung in blaßgrüne Krystalle von Siliciumkarbid über.

Rich. Jos. Meyer.

Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Siliciumkarbids, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 117, 425—428.)

Bildungsweisen für krystallisiertes Siliciumkarbid (Carborundum, vergl. MÜLHÄUSER, *diese Zeitschr.* 5, 105) sind folgende: 1. Man löst Kohlenstoff in schmelzendem Silicium bei 1200—1400°, oder man erhitzt ein Gemisch von Silicium und Kohlenstoff im Atomverhältnis 1:1 im elektrischen Ofen und behandelt die erhaltene Krystallmasse mit konzentrierter Salpetersäure und Flufs-

säure und mit Salpetersäure und Kaliumchlorat. Gelbe oder blaue durchsichtige Krystalle. 2. Man erhitzt Siliciumeisen mit einem Überschuss von Silicium oder ein Gemisch von Eisen, Silicium und Kohlenstoff, noch einfacher Eisen, Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen, zieht das Eisen mit Königswasser aus und reinigt den Rückstand, wie oben. 3. Man reduziert Kieselsäure mittelst Kohle im elektrischen Ofen. 4. Man vergast metallisches Silicium in einem kleinen länglichen Kohletiegel, dessen unterer Teil im elektrischen Ofen auf die höchste erreichbare Temperatur erhitzt wird. Es bilden sich schwach gefärbte, prismatische Nadeln von Siliciumkarbid.

Die Beständigkeit dieser Verbindung ist eine sehr große. In ganz reinem Zustande bildet sie farblose Krystalle, welche lebhaft auf das polarisierte Licht wirken. Dichte = 3.12. Sie ritzen Chromstahl und Rubin mit Leichtigkeit. Im Sauerstoffstrom auf 1000° erhitzt, verbrennen sie, ebenso, wenn auch langsam, beim Erhitzen mit Bleichromat. Dagegen sind schmelzendes Kaliumnitrat und -chlorat, sowie konzentrierte Säuren, Königswasser und Flußsäure ohne Einwirkung. Schmelzendes Ätzkali löst das Karbid bei Rotglut unter Bildung von Karbonat und Silikat. Seine Zusammensetzung ist SiC . *Rich. Jos. Meyer.*

Zersetzung von Kalium- und Natriumstannat unter der Einwirkung von Kohlensäure oder von Alkalikarbonaten, von A. DITTE. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30 (1893), 282—285.)

Leitet man in eine Lösung von Alkalistannat Kohlensäure ein, so scheidet sich Zinnsäure als gelatinöser, in verdünnten Säuren löslicher Niederschlag aus. Bringt man festes, krystallisiertes Stannat mit Kohlensäure in Berührung, so ist die abgeschiedene Zinnsäure dichter und hat die Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wird die Kohlensäure in die Lösung eines Gemisches von Stannat mit einem Überschuss von Alkalikarbonat eingeleitet, so bildet sich Zinnsäure von nicht gelatinöser Beschaffenheit, welche sich leicht absetzt. Derselbe Niederschlag entsteht bei der direkten Einwirkung von Alkalibikarbonat, während neutrale Karbonate Alkalistannatlösungen nicht verändern. Über den Mechanismus dieser Reaktion s. im Original. *Rich. Jos. Meyer.*

Notiz über Bleitetraacetat, von A. HUTCHINSON und W. POLLARD. (*Journ. chem. soc.* 63, 1136—1137.)

Die beim Erkalten der heißen Lösung von Mennige in Eisessig sich auscheidenden Krystalle sind Bleitetraacetat; sie schmelzen bei 175° und zersetzen sich mit Wasser sofort zu PbO_2 und Essigsäure. Ihre Lösung in konzentrierter Salzsäure liefert mit Salmiak das bekannte gelbe Doppelsalz $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (vergl. diese Zeitschr. 4, 103, 338.) *Moraht.*

Notiz über die Einwirkung des Lichtes auf das metawolframsaure Natron, von C. SCHOEN. (*Bull. soc. ind. Mulh.* 1893, 277—279.)

Die durch Einwirkung des Lichtes infolge von Reduktion des metawolframsauren Natrons auf der Pflanzenfaser (Baumwolle) verursachte blaue Färbung verschwindet in der Dunkelheit. Kupfersalze verzögern die Reduktion, Zinnsalz befördert dieselbe. *Rich. Jos. Meyer.*

Versuche über Verbrennung, von R. LÜPKE. (*Zeitschr. physik. - chem. Unterricht.* 6, 284—288.)

Hervorzuheben ist das Verfahren, den Sauerstoffverbrauch beim Rosten des Eisens anschaulich zu machen. In einem Scheidetrichter werden aus Blumendraht gefertigte, 1 cm weite Spiralen mit engen Windungen mit stark kohlensäurehaltigem

Wasser befeuchtet; der Scheidetrichter selbst befindet sich in einer umgekehrten Glocke, die mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Das Abflaßrohr des ersteren steht mit einem Manometer in Verbindung. Schon nach 15 Minuten zeigen sich Rostflecke, und die Flüssigkeit des Manometers, hier Indigolösung, steigt in dem verbundenen Schenkel.

Hofmann.

Gelatinöses Silbercyanid, von LEO K. FRANKEL. (*Journ. Frankl. Inst.* 186, 157—158.)

Aus einer Schmelze von Chlorsilber mit Cyankalium erhielt FRANKEL einmal nach dem Aufnehmen mit Wasser einen durchsichtigen gelatinösen, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ähnlichen Niederschlag, der sich als etwas unreines Cyansilber erwies. Eine abermalige Darstellung der Modifikation gelang bisher nicht.

Morah.

Über einige im Mittelalter bekannte Metallegierungen, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30, 285—288.)

In einem alchimistischen, arabischen Buche aus der Zeit der Kreuzzüge findet sich eine Vorschrift zur Darstellung einer Legierung aus Antimon und Kupfer (alchimistisches Gold) durch Glühen des letzteren mit Schwefelantimon. Andere Angaben über eine Legierung von Eisen und Kupfer mittelst Realgar, sowie von Eisen und Zinn finden sich im „Liber sacerdotum“, dessen lateinischer Text, wie er jetzt vorliegt, aus dem 13. Jahrhundert stammt, dessen Ursprung aber auf griechische Quellen zurückzuführen ist.

Rich. Jos. Meyer.

Analytische und angewandte Chemie.

Eine quantitative Methode der Trennung von Jod von Chlor und Brom, von D. S. MACNAIR. (*Journ. chem. soc.* 63, 1051—1054.)

Auf die Beobachtung, daß Jodsilber durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Jodat oxydiert wird ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{AgJ} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AgJO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$), während Chlor- und Bromsilber bei obiger Behandlung unter Bildung von Silbersulfat die Halogene verlieren, gründet MACNAIR folgende Trennungs- und Bestimmungsmethode: Die drei Halogene werden als Silbersalze gefällt, filtriert, ausgewaschen, mit möglichst wenig Wasser vom Filter gespült, mit 2g Kaliumdichromat, dann mit 15ccm starker Schwefelsäure versetzt und bis zum Beginn von SO_2 -Entwicklung erhitzt. Das Jod ist dann als Silberjodat in Lösung, während Chlor und Brom als solche verjagt sind; das Jodat wird mit überschüssiger schwefliger Säure reduziert und das Jod als AgJ gewogen. Fällt man nun das im Filtrat vorhandene und ursprünglich an Cl und Br gebunden gewesene Silber als AgCl und wägt und bestimmt gleichzeitig in einem gleichen Volum der untersuchten Lösung das Gesamtgewicht des aus AgCl, AgBr und AgJ bestehenden Niederschlages, so läßt sich aus dem nach der Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 und nachheriger Reduktion mit SO_2 gefundenen Gewicht AgJ und dem im Filtrat davon gefundenen AgCl auch die in der ursprünglichen Lösung vorhandene Menge Chlor und Brom berechnen.

Morah.

Bestimmung des Stickstoffes in der Nitrocellulose, von E. v. KRUSSLER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 51—53.)

Über die Bestimmung von Chloraten und Nitraten, sowie von Nitriten und Nitraten in einer Operation, von CHARLOTTE F. ROBERTS. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 231—235.)

Die Thatsache, daß Chlorate, mit HCl erhitzt, aus Jodkalium nur Jod freimachen, Nitrate aber bei Gegenwart von MnCl_2 (vergl. *diese Zeitschr.* 2, 475. Ref.) daneben auch NO liefern, wird in sinnreicher Weise benutzt, um beide Säuren gleichzeitig zu bestimmen, indem die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Jods durch Titration ermittelt und zugleich die Menge des gebildeten NO gemessen wird. Aus letzterer läßt sich die Menge des vorliegenden Nitrats berechnet worauf man durch Subtraktion dieser GröÙe vom gefundenen Gesamt-Jod die Chloratmenge ermittelt. Ebenso lassen sich Nitrite und Nitrate nebeneinander bestimmen, die beide mit HCl und MnCl_2 aus Jodkalium unter NO-Bildung Jod freimachen: Gefundenes Gewicht NO = a, gefundenes Gewicht J = b, vorhandenes Gewicht HNO_3 = x und vorhandenes Gewicht von HNO_2 = y, so ist

$$\frac{30}{63} x + \frac{30}{47} y = a, \text{ und } \frac{379.5}{63} x + \frac{126.5}{47} y = b,$$

woraus folgt: $x = 0.249b - 1.049a$ und $y = 2.35a - 0.186b$. Moraht.

Über die Reduktion der Salpetersäure durch Ferrosalze, von CHARLOTTE F. ROBERTS. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 126—134.)

Die wesentlichen Schlusßfolgerungen der Untersuchung lauten: Man erhält, nach obiger Methode die besten analytischen Resultate, wenn man das Gas vor dem Auffangen durch Jodkalium leitet und das Gesamtvolum des aufgefangenen Gases in Rechnung bringt. Bei Anwendung von Jodkalium würde die Gegenwart von Luft das Gesamtvolum vergrößern; ist aber die Luftmenge nur gering, so wird der Fehler ausgeglichen durch die Löslichkeit des Stickoxydes in Natronlauge (welch letztere zur Absorption der zum Übertreiben der letzten Gasreste ins Eudiometer (HEMPER-Bürette) benutzten Kohlensäure dient). Wegen dieser Löslichkeit von NO in NaOH muß das Gasvolum bald nach Beendigung der Reaktion abgelesen werden. Bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure gelangt man, wenn auch langsamer, zu dem gleichen Resultat; dieses ist bei Benutzung von Jodkalium auch dann genau, wenn nur ein sehr geringer Überschuß von Ferrochlorid verwandt wurde. Moraht.

Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung von Phosphorsäure mit Magnesia mixtur, von N. v. LORENZ. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 64—67.)

Bei langsamem Zusatz von Magnesiamischung zu einer stark ammoniakalischen Phosphatlösung wird etwas Magnesia ausgefällt, was sich durch Zusatz von geringen Mengen Zitronensäure vermeiden läßt. Rosenheim.

Die Anwendung von Natriumsuperoxyd als analytisches Reagens, von JOHN CLARK. (*Journ. chem. soc.* 68, 1079—1083.)

Zur Oxydation von Pyriten, Zinkblende und Bleiglanz empfiehlt CLARK im Gegensatz zu HEMPEL (*diese Zeitschr.* 3, 193) die Anwendung von Natriumsuperoxyd allein ohne Beimengung von Natriumkarbonat. Ferner eignet sich Na_2O_2 nicht nur zum Nachweis, sondern auch besonders zur quantitativen Bestimmung von Chrom in Chromerzen; auch das Chrom in feingepulvertem Chromeisenstein wird bei mäßigem Erhitzen völlig zu Chromat oxydiert. Endlich leistet eine Lösung von Natriumsuperoxyd gute Dienste zur quantitativen Trennung des Mangans von Zink, Nickel und Kobalt. Über analytische Einzelheiten vergl. das Original. Moraht.

Zwei Hauptpunkte des toxikologischen Nachweises der Metalle, v. M. M. GARNIER. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 28, 193—195.)

Eine rasche Methode zur vollständigen Fällung des Arsens als Pentasulfid und zur Trennung desselben von Wismut, Blei, Antimon und ähnlichen Metallen, von FRED. NEHER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 45—51.)

In eine sehr stark salzsaure Lösung, die auf 1 Teil Wasser mindestens 2 Teile Salzsäure (1.20) enthält, leitet Verfasser anderthalb Stunden bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff. Es fällt dann alsbald Arsenpentasulfid nieder, das im Gooch'schen Tiegel filtriert, mit heißem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wird, um hierauf direkt gewogen zu werden. Von wesentlicher Bedeutung ist es, daß jede, auch die geringste Erwärmung der Lösung vermieden wird: deshalb wird die notwendige Salzsäure allmählich in kleinen Portionen zugesetzt. Die Methode soll sich zur Trennung des Arsens von Blei, Wismut, Cadmium und Antimon eignen, da diese Metalle nach Angabe des Verfassers aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt werden. Rosenheim.

Trennung von Arsen und Antimon, von M. L. BELZER. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 28, 97—99.)

Volumetrische Bestimmung der Alkalien in den Alkaliarseniten, v. M. G. FAVREL. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 28, 301—302.) Hofmann.

Titerstellung von Säuren mittelst Natriummetalls, von E. NEITZEL. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 422—423.)

Reines, unter Petroleum abgewogenes Natrium soll, im Alkohol gelöst, zur Titerstellung von Säuren verwendet werden. Rosenheim.

Über Borax als Grundlage der Acidimetrie, von Th. SALZER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 529—537.)

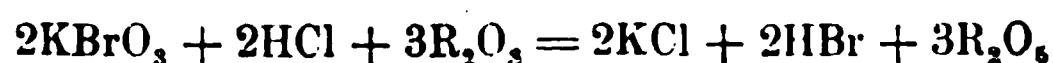
Verfasser empfiehlt, wie RIMBACH (vergl. *diese Zeitschr.* 4, 519), Borax zur Titration von Säuren. Als Indikator ist Lackmus am meisten zu empfehlen, bei konzentrierten anorganischen Säuren verdient Methylorange den Vorzug. Rosenheim.

Die Beständigkeit von Normallösungen von Brechweinstein, von HIPPOLYTE GRUENER. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 206—208.)

16 g Brechweinstein und 20—30 g Weinsäure, in einem Liter Wasser gelöst, lassen sich nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure als beständige Normallösung zur Einstellung von Jodlösungen bei Antimonbestimmungen benutzen. Das allmähliche Auftreten der blauen Jodstärkefärbung bei Gegenwart von Antimonsalzen, wie man bei Anwendung des ähnlichen Arsenits als Norm beobachtet hat, wird vermieden. Moraht.

Neue volumetrische Methode zur Gehaltbestimmung der FOWLER'schen Lösung und des Brechweinsteins, von ST. GYÖRY. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 415—421.)

Arsenige und antimonige Säure werden in salzsaurer Lösung mit $\frac{1}{10}$ normaler bromsaurem Kalium unter Benutzung von Methylorange als Indikator, welches durch einen Überschuss von Bromat sofort entfärbt wird, nach der Gleichung



titriert.

Rosenheim.

Über die jodimetrische Bestimmung von Nitraten, von HIPPOLYTE GRUENER.
(*Amer. J. science (Sill)* [3] 46, 42—50.)

Folgende Methoden zur Nitratbestimmung werden vorgeschlagen: Kochen des Nitrats (nicht über 0.05 g) mit der zehnfachen Menge Jodkalium und 17 bis 20 ccm Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1.43, Auffangen des entwickelten Jods in bekannten Mengen alkalischer $\frac{1}{10}$ Normal-Arsenitlösung, Titration des unveränderten Arsenits mit Jodlösung und Berechnung des Nitrats nach der Reaktionsgleichung: $2\text{HNO}_3 + 6\text{HJ} = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + 3\text{J}_2$. Ferner Kochen des Nitrats mit überschüssiger salzsaurer Antimontrichloridlösung von bekanntem Gehalt, Auffangen der Reaktionsgase in Jodkalium, Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat, Bestimmung des unveränderten Trichlorids im Rückstande und Berechnung des Nitrats nach der Gleichung: $3\text{SbCl}_3 + 2\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{SbCl}_5 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Obschon die Beleganalysen befriedigend sind, erscheinen dem Referenten beide Methoden wenig praktisch zu sein, schon wegen des komplizierten Apparates (s. Original) und der Notwendigkeit, nur frisch ausgekochtes Wasser verwenden zu können und alle Luft durch Kohlensäure vertreiben zu müssen.

Moraht.

Unterschwefligsaures Natrium und übermangansaures Kalium. Ein maßanalytischer Versuch von C. LUCKOW. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 53—57.)

Unterschwefligsaures Natrium wird sowohl in alkalischer, wie saurer Lösung durch Kochen mit Kaliumpermanganat zu schwefelsaurem Natron und unterschwefelsaurem Salz oxydiert. Dieses wird sowohl titrimetrisch, als auch durch direkten Nachweis des gebildeten unterschwefelsauren Salzes bewiesen.

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium, von A. BORNTRÄGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 517—524.)

Verfasser prüft die zuerst von PELOUZE angegebene Methode und erhält gute Resultate, wenn das Kupfer in ammoniakalischer Lösung in der Kälte titriert wird, wobei der Endpunkt mit Hilfe einer alkalischen Bleilösung, oder noch besser mit Nitroprussidnatrium durch Tüpfeln erkannt wird. Von der Abwesenheit von Kupfer in der Lösung kann man sich am besten durch Zusatz von Ferrocyankalium oder von Schwefelnatrium zu einer abfiltrierten Probe überzeugen. Die Methode giebt auch gute Resultate bei Gegenwart von Zink und wurde vom Verfasser zur Analyse der verschiedensten Handelsprodukte mit Erfolg angewendet.

Rosenheim.

Vergleichung maßanalytischer amerikanischer Zinkproben. (*Berg- und Hütt.-Ztg.* [1893] 52, 337—339, 347—350.)

Auszug aus einer amerikanischen Broschüre. *Report on the technical Determination of Zink*. Read before the Colorado Scientific Society in Pueblo. June 11, 1892.“ Im Original einzusehen.

Rosenheim.

Über den Verlauf der BUNSENSchen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum, Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum und das Verbindungsspektrum der Borsäure, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Separatabdr. der Denkschr. math.-naturw. Klasse k. Akad.* LX.)

Ein neuer Schwefelwasserstoff-Apparat für analytische Laboratorien, von L. L. DE KONINCK. (*Chem.-Ztg.* [1893] 17, 61.)

Über hydrostatische Wagen und einige Hilfsmittel zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern, von F. SARTORIUS. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 13, 388—390.) *Hofmann.*

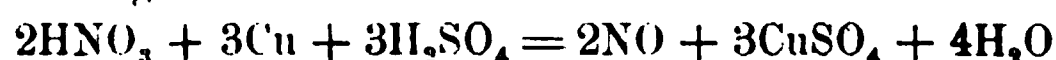
Über eine Reitersicherung zu analytischen Wagen, von A. K. MARKL. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 431—433.)

Ein selbstthätiger Extraktionsapparat, von W. D. HORNE. (*Journ. Amer. chem. soc.* 15, 270.)

Es wird ein Apparat beschrieben, der zum Zwecke der Analyse des Handelsdüngers das geeignete Auswaschen der löslichen Phosphate durch Wasser ohne Unterbrechung besorgt. *Oscar Piloty.*

Ein neues Gasvolumeter von allgemeiner Verwendbarkeit, von F. GANTTER. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 553—564.)

Der Apparat, dessen Konstruktion im Original einzusehen ist, hat vor anderen den Vorzug, daß in ihm auch gasometrische Methoden, bei welchen ein Kochen der Reaktionsflüssigkeiten notwendig ist, ausgeführt werden können; so kann er z. B. zur Bestimmung des Nitratsstickstoffes nach der Reaktion



dienen.

Rosenheim.

Zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen, von W. LEYBOLD. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 571—572.)

Über die Einrichtung des elektrolytischen Laboratoriums der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg-Westfalen, von H. NISSENSON und C. RÜST. (*Zeitschr. anal. Chem.* 32 [1893], 424—431.)

Die Elektrolyse von Iridium, eine Methode, ein elektrolytisches Bad von konstantem Gehalt zu erzielen, ohne Anwendung einer (Iridium) Anode, von WM. L. DUDLEY. (*Journ. Amer. chem. soc.* 15, 274.)

Das erstrebte Ziel wird dadurch erreicht, daß man um die Kohlenanode ein Säckchen mit $\text{Ir}(\text{OH})_3$ aufhängt. *Oscar Piloty.*

Neue Apparate für die elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkali-Metalle, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 486—489.)

Beiträge zur Charakterisierung des Portland-Cementes, von R. und W. FRESSENIUS. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 433—445.)

Der Schwefelsäureprozeß der bei RUSSELS Verfahren oder einem der übrigen Hyposulfitprozesse erhaltenen Edelmetallsulfide, von C. KROUPA. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 41, 501—502.)

Über die Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen, von J. STERN und J. FRÄNKEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 579.)

Kritische Studien über die Sulfidschwefelbestimmungsmethoden, von LEO. P. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. anal. Chem.* 32 [1893], 1—45, 403—411.)

Eingehende experimentelle Kritik der gebräuchlichsten Methoden. Im Original einzusehen. *Rosenheim.*

Zur Kenntnis des Aluminiumverfahrens der Gegenwart, von A. H. BUCHERER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 515—517.)

Zersetzung der Alkalialuminate bei Gegenwart von Thonerde oder Kohlensäure. — Industrielle Darstellung der Thonerde, von A. DITTE. (*Ann. Chim. Phys.* [6] (1893) 30, 265—282.)

Vergl. hierzu diese *Zeitschr.* 3, 477; 4, 321 und 392.

Über die Einwirkung des Kohlenoxydes auf fein verteiltes Eisen und Mangan, von GUNTZ und SÄRNSTRÖM. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 41, 488—489.)

Referat aus *Teknisk Tidskrift* [1893] 61.

Zur Bestimmung des Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisen-sekreten, von J. SPÜLLER und S. KALMANN. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] 32, 538—550.)

Verfasser stellen fest, daß die Phosphorsäurefällung durch Molybdänmischung auch bei Gegenwart gelöster Kieselsäure genaue Resultate ergibt, falls die Temperatur der Lösung nicht zu hoch ist, und empfehlen folgende vereinfachte Bestimmungsmethode für Phosphor in Eisen und Stahl: Die in Salpetersäure (1.2) gelöste Substanz wird bis zum Entweichen aller nitrosen Dämpfe erhitzt, die Lösung mit 8 ccm einer dreiprozentigen Permanganatlösung gekocht, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch 4 ccm einer zehnprozentigen Kaliumnitritlösung reduziert und dann aus der auf 55—60° abgekühlten Lösung die Phosphorsäure mit 80 ccm Molybdänlösung gefällt.

Rosenheim.

Mineralogie und Krystallographie.

Bei dem Bleihüttenprozesse in Freyhung erzeugte monticellitartige Krystalle, von W. VON GÜMBEL. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 269.)

Über künstliche Trona, von B. REINITZER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 573—575.)

Notiz zu der Abhandlung von CL. WINKLER: „Über künstliche Mineralien“. Vergl. *diese Zeitschr.* 5, 322.

Rosenheim.

Über künstliche Trona, von CL. WINKLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 599.)

Canfieldit, ein neues Germanium-Mineral, und die chemische Zusammensetzung des Argyrodits, von SAMUEL L. PENFIELD. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 107—113.)

Ein in Bolivia, Südamerika, vorkommendes unbekanntes Silbererz erwies sich als germaniumhaltig (6.51—6.61% Ge) und besitzt im wesentlichen die Formel Ag_8GeS_6 oder $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$. PENFIELD vermutet für Argyrodit die gleiche Zusammensetzung, für den WINKLER die Formel Ag_8GeS_6 oder $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ annimmt.

Moraht.

Über Mackintoshit, ein neues Thorium- und Uran-Mineral, von WM. EARL HIDDEN; mit Analysen von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 98—103.)

Ein neues, in Texas gefundenes, schwarzes und undurchsichtiges Mineral (tetragonal, Härte = 5.5, spez. Gew. = 5.438 bei 21°) besaß nach der Analyse die Zusammensetzung $3\text{SiO}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot 3(\frac{3}{4}\text{ThO}_2 \cdot \frac{1}{4}\text{RO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (R = Pb, Fe, Ca, Mg, K, Na, [Li]).

Moraht.

Kehoeit, ein neues Phosphat aus Galena, Lawrence Co., S. D., von WM. P. HEADDEN. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 22—25.)

Ein neues, aus obiger Gegend stammendes weißes, amorphes Mineral, das in Wasser unlöslich, wenig löslich in konzentrierter Essigsäure und Ammoniak,

löslich in konzentrierter Kalilauge und verdünnten Mineralsäuren ist, zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung $R_3P_2O_8 + 2Al_2P_2O_8 + 2Al_2(OH)_6$ -
($R = Zn\frac{3}{2} + Ca\frac{1}{2}$). Mor

Stibiotantalit, ein neues Mineral, von G. A. GOYDER. (*Journ. of*
68, 1076—1079.)

Ein neues, in Westaustralien entdecktes Mineral (wahrscheinlich rhomboedrisch, Härte 5—5.5, spez. Gew. 6.47—7.37, mit Diamantglanz, von blafs-rotgrünlich-gelber und gelber Farbe, Strich nahezu weifs) zeigte die Zusammen-

	Probe 1	Probe 2
Ta ₂ O ₅	51.13	51.95
Nb ₂ O ₅	7.56	4.49
Sb ₂ O ₃	40.23	38.04
Bi ₂ O ₃	0.82	0.79
NiO	0.08	Spur
Fe ₂ O ₃	Spur	0.39
CuO	—	0.30
Mn	Spur	Spur
SiO ₂	—	3.14
H ₂ O bei Rotglut	0.08	0.61
Summa	99.90.	99.71.

Mor

Piedmondit und Scheelit aus ehemaligem Rhyolith von South Mountain, Pennsylvania, von GEORGE H. WILLIAMS. (*Amer. J. science* (Sill.) [3] 46, 50—57.)

Ein Meteorit von Cross Roads, Wilson Co, N. C., von EDWIN E. HALL. (*Amer. J. science* (Sill.) [3] 46, 67.)

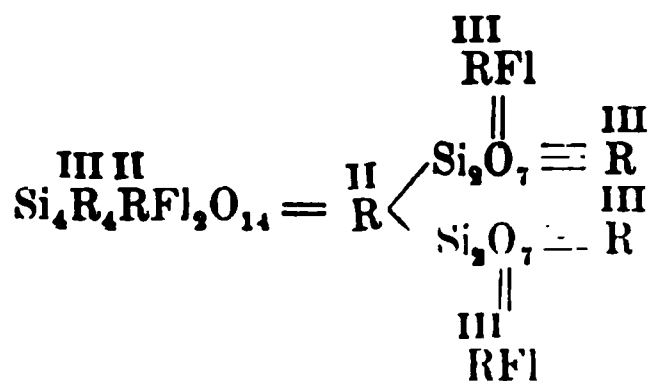
Die goldhaltigen Flusssadern des Meadow Lake, Kalifornien, von W. F. HILL. (*Amer. J. science* (Sill.) [3] 46, 201—206.)

Alnoit, welcher eine ungewöhnliche Abart von Melilith enthält, von C. H. SMYTH JR. (*Amer. J. science* (Sill.) [3] 46, 104—107.)

Aktinolith-Magnetit-Schiefer aus der Mesabé-Eisen-Region in Minnesota, von W. S. BAYLEY. (*Amer. J. science* (Sill.) [3] 46, 177—182.)

Beschreibung des Rowlandits, von W. E. HIDDEN und W. F. HILL. (*Amer. J. science* (Sill.) [3] 46, 208—212.)

Nach der Analyse wird für jenes seltene Mineral die einfache Formel



angenommen, wobei R Cer-, Lanthan- und Ytter-Erden, $R = Fe, Mn$ und Ca . Mor

Über die Konstitution der Lithionglimmer, von F. W. CLARKE. (*Journ. Amer. chem. soc.* 15, 245.)

In einer Reihe von Abhandlungen (*Bull. of the U. S. geol. Survey* No. 27, 42, 55, 60, 64, 78, 90) wurde die Theorie entwickelt, daß alle komplexen natürlichen Silikate zu betrachten seien als Derivate einfacher Orthosilikate. Speziell die Glimmer sollten Abkömmlinge des normalen Silikates $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ sein, in welchem die Gruppe SiO_4 einerseits durch Si_3O_8 (Feldspatgruppe), die Aluminiumatome andererseits durch andere Metalle, z. B. durch Lithium vertreten werden könnten. In betreff der Lithionglimmer modifiziert Verfasser jetzt seine Anschauung, indem er dieselben auffaßt als Gemische, für welche charakteristisch sind die Gruppen AlF_2XR_2 , AlF_2XRR und AlF_2XAl . X kann entweder SiO_4 oder Si_3O_8 sein, das Fluor durch Hydroxyl ersetzt werden, und R wird teilweise durch Lithium dargestellt. Die Gruppen werden bei den verschiedenen Glimmerarten als in verschiedenen, aber für jede Art bestimmten Verhältnissen angenommen und dadurch diese Theorie in Einklang gebracht mit den Resultaten der Analyse. Die Frage, wie die in bestimmten Mengenverhältnissen auftretenden Gruppen untereinander chemisch gebunden sind, wird nicht berührt. Die eisenhaltigen Lithionglimmer werden noch nicht endgültig diskutiert, weil die Analysen die Art der Zusammensetzung nicht genau erkennen lassen. Oscar Piloty.

Über den Isomorphismus der wasserfreien Alaune, von T. KLOBB. (*Compt. rend.* 117, 311—314.)

Die Anhydride der Alaune sind ebenso, wie die Hydrate, isomorph; sie krystallisieren in allen Verhältnissen zusammen; ihre Krystallform ist hexagonal prismatisch. Rich. Jos. Meyer.

Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonates, II. Teil, von H. VATER in Tharandt. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 209.)

Vergl. I. Teil *Zeitschr. Kryst.* 21, 433.

Oscar Piloty.

Über das Krystallsystem des Zinnjodides, von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. Kryst.* 22, 270.)

Verfasser beweist entgegen NORDENSKIÖLD (*Bihang till Svenska Vetenskaps-Akad. Handlingar* II, 1—15), daß das Zinntetrajodid dem regulären System angehört, und macht darauf aufmerksam, daß die regulären Jodide CJ_4 , SiJ_4 und SnJ_4 das erste Beispiel einer Isomorphie zwischen Kohlenstoff einerseits und Silicium und Zinn andererseits seien. Oscar Piloty.

Bücherschau.

Die Phasenregel und ihre Anwendungen von W. MEYERHOFFER. Leipzig und Wien, Franz Deuticke. 1893.

Das sehr lesenswerthe Schriftchen bespricht nach einer kurzen Einleitung an der Hand der GIBBSschen Phasenregel die verschiedensten Fälle des chemischen Gleichgewichtes und zeigt, wie elegant sich dieselben dieser Regel unterordnen. Zum Schluß wird noch ein Beweis derselben gegeben.

Bei der umfassenden Bedeutung der Phasenregel ist in dieser kurzen, aber eingehenden Darstellung eine sehr erwünschte Bereicherung der physikalisch-chemischen Litteratur zu sehen.

Johannes Thiele.

Anleitung zur Spektralanalyse von Dr. C. GÄNGE. Mit 30 Textfiguren

Leipzig. Verlag von Quandt und Händel. 1893. Preis 2 Mark.

Das vorliegende Werk unterscheidet sich von den bekannten Lehrbüchern von C. GÄNGE, H. W. VOGEL, H. KAYSER, welche das Gebiet der Spektralanalyse beziehungsweise der Anwendung optischer Methoden in der Chemie behandeln vor allem durch seine Kürze und dementsprechend niedrigen Preis. Die Herausgabe einer so kurzen und leicht zugänglichen Anleitung ist jedenfalls mit Freude zu begrüßen, zumal die Anwendung der Spektralanalyse nicht nur in der Chemie sondern auch in anderen Disciplinen in den letzten Jahren eine mannigfaltig geworden ist. Somit hat das Studium der Spektralanalyse an sich an Bedeutung gewonnen, und diesem Zwecke soll die vorliegende Anleitung als Stütze dienen. Es sind die allgemeinen Gesetze, auf welche sich die spektralanalytischen Methoden, vor allem auch die Konstruktion der Apparate stützen, von GÄNGE auch in dieser Anleitung sehr gut geschildert; die speziellen chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden, welche sich der Spektralanalyse bedienen, sind nur zum Teil kurz gestreift. Es ist somit die GÄNGE'sche Anleitung nicht speziell für die Zwecke der Chemiker verfaßt, wohl aber wird sie als guter Führer dienen für Studierende der Naturwissenschaften im allgemeinen, wer es gilt, durch besondere Unterrichtskurse sich Einführung in die Spektralanalyse zu verschaffen. Auch zum Selbststudium der Spektralanalyse eignet sich das vorliegende Werkchen vorzüglich, so daß dasselbe in verschiedener Hinsicht auf das Wärmste empfohlen werden kann.

Krüss.

Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff.

Von

KARL SEUBERT und A. DORRER.¹

(Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Mit sieben Kurven im Text.

Die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodwasserstoff.

Da die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid in der Analyse meist in salzsaurer Lösung vorgenommen wird, so erschien von Interesse, die Wechselwirkung zwischen Eisenchlorid und Jodwasserstoff, der ja hierbei wohl eine hervorragende Rolle spielt, zu untersuchen.

Hierzu war neben der schon oben erwähnten $\frac{1}{10}$ -Normal-Eisenchloridlösung eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Jodwasserstoff erforderlich. Diese mußte gemäß der Umsetzungsgleichung



0.754 g Jodwasserstoff im Liter oder 0.012 754 g HJ im CC enthalten.

Die Darstellung des Jodwasserstoffes geschah nach dem von THAR MEYER² angegebenen Verfahren. Die auf diese Weise erhaltene Jodwasserstoffsäure wurde sofort mit $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge auf ihren Gehalt geprüft und hiernach auf $\frac{1}{10}$ normal verdünnt. Zur Kontrolle wurde eine gewichtsanalytische Bestimmung des Jodwasserstoffes ausgeführt:

30 ccm der $\frac{1}{10}$ n-HJ lieferten 0.7032 g AgJ, entsprechend
0.38 294 g HJ. — 1000 enthält somit 0.012 764 g HJ
statt 0.012 754 g „

Differenz 0.000 010 g HJ.

¹ Fortsetzung des ersten Teiles dieser Arbeit, welcher im vorausgehenden Hefte, *diese Zeitschr.* 5, 337—353, veröffentlicht wurde.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 3381.

Die Säure war somit von der gewünschten Stärke und rein.

Die Ausführung der Versuche geschah in ganz analoger Weise wie bei jenen mit Kaliumjodid. Die Titrierung des ausgeschiedenen Jodes konnte auch hier bei allen Reihen mit Überschuß von Jodwasserstoff direkt geschehen, während bei Überschuß von Eisenchlorid das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff nötig wurde.

Auch hier geben wir nur die erste Versuchsreihe vollständig wieder, die Ergebnisse der anderen Versuchsreihen in tabellarischer Zusammenstellung.

Jodwasserstoff und Eisenchlorid.

Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Jodwasserstoff auf ein Äquivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum.

Versuchsreihe I.



Jodbestimmung: Durch direkte Titration.

Temperatur 10°.

Zeit	(C ^{1/10N} - Na ₂ S ₂ O ₃	Abgesch. Jod in Proz. der theoret. Menge	Zunahme an freiem Jod	Stündl. Zu- wachs an freiem Jod
15 Min.	3.82	38.2	38.2	152.8
30 „	4.58	45.8	7.6	30.4
1 St.	4.87	48.7	2.9	5.8
2 „	5.21	52.1	3.4	3.4
3 „	5.39	53.9	1.8	1.8
4 „	5.55	55.5	1.6	1.6
5 „	5.63	56.3	0.8	0.8
6 „	5.70	57.0	0.7	0.7
7 „	5.73	57.3	0.3	0.3
8 „	5.84	58.4	1.1	1.1
9 „	5.95	59.5	1.1	1.1
18 „	6.32	63.2	3.7	0.4
26 „	6.46	64.6	1.4	0.17
58 Tage	7.32	73.2	8.6	0.005
67 „	7.29	72.9	—	—

Es folgten nun die Versuchsreihen:

- II. $1\text{FeCl}_3 - 2\text{HJ} = 20\text{ccm}^{1/10\text{n-HJ}} + 70\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.
 III. $1\text{FeCl}_3 + 3\text{HJ} = 30\text{ccm}^{1/10\text{n-HJ}} + 60\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.
 IV. $1\text{FeCl}_3 + 4\text{HJ} = 40\text{ccm}^{1/10\text{n-HJ}} + 50\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.
 V. $1\text{FeCl}_3 + 5\text{HJ} = 50\text{ccm}^{1/10\text{n-HJ}} + 40\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n-FeCl}_3}$.

länge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von 1 Molekel Eisenchlorid auf:

Zeit	1HJ	2HJ	3HJ	4HJ	5HJ
15 Min.	38.2	65.5	81.0	91.1	95.4
30 „	45.8	71.6	85.7	93.1	97.1
1 St-	48.7	76.3	91.6	95.4	97.0
2 „	52.1	83.4	93.6	96.9	97.8
3 „	53.9	84.6	94.6	97.1	—
4 „	55.5	84.8	95.4	96.8	—
5 „	56.3	85.3	95.6	97.2	98.0
6 „	57.0	86.8	95.5	97.0	97.8
7 „	57.3	87.9	95.7	—	98.5
8 „	58.4	87.5	96.2	97.1	98.9
18 „	63.2	90.9	95.4	97.0	98.5
24 „	—	90.8	96.0	97.3	—
26 „	64.6	—	—	—	—
42 „	—	92.0	—	—	—

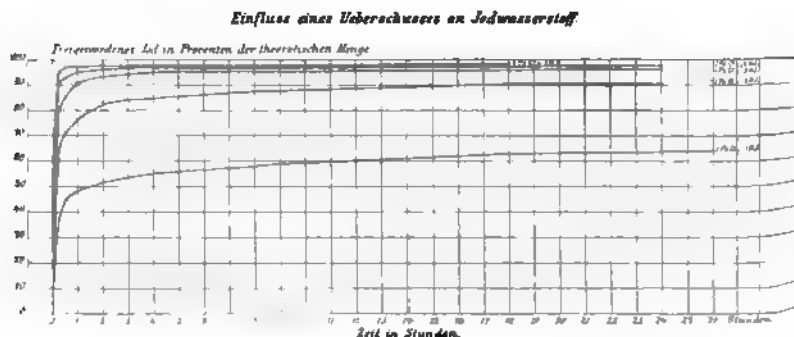
unahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Eisenchlorid:

Für das Zeitintervall	1HJ	2HJ	3HJ	4HJ	5HJ
0—15 Min.	152.8	262.6	324.0	364.4	381.6
15—30 „	30.4	24.4	18.8	8.0	6.8
30'—1 St.	5.8	9.4	11.8	4.6	—0.2
1—2 „	3.4	7.1	2.0	1.5	0.8
2—3 „	1.8	1.2	1.0	0.2	} 0.08
3—4 „	1.6	0.2	0.8	—0.3	
4—5 „	0.8	0.5	0.2	0.4	
5—6 „	0.7	1.5	—0.1	—0.2	—0.2
6—7 „	0.3	1.1	0.2	} 0.05	0.7
7—8 „	1.1	—0.4	0.5		0.4
8—18 „	0.5	0.3	—0.01	—0.01	—0.04
18—24 „	} 0.17	0.01	0.8	0.05	—
24—26 „		} 0.06	—	—	—
26—42 „	—		—	—	—

Wie aus den Tabellen und noch mehr aus dem steilen Verlauf der Kurven hervorgeht, ist auch hier die Geschwindigkeit im Anfang am größten, und zwar erheblich größer, als bei den analogen Versuchen mit Kaliumjodid. (Vergleiche Kurventafel I, die *Zeitschr.* 5, 348).

Kurventafel III.



Der Endzustand wird hier schon nach etwa 5 Stunden, als verhältnismäßig sehr rasch, erreicht. Ferner wirkt ein Überschuf an Jodwasserstoff außerordentlich fördernd auf den Verlauf der Reaktion, sowie auf die Menge des im Endzustande vorhandener freien Jodes.

Um den Einfluss, welcher in letzter Hinsicht durch wachsende Mengen Jodwasserstoff ausgeübt wird, genau festzustellen, wurden die oben angeführten Versuchsdaten noch durch einige weitere Versuche ergänzt, indem die Endzustände für 1.25—1.5—1.75—2.5—6—7—8—9—10 und 15 Molekeln Jodwasserstoff auf 1 Molekel Eisenchlorid ebenfalls bestimmt wurden.

- I. $1\text{FeCl}_3 + 1.25\text{HJ} = 12.5\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 77.5\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- II. $1\text{FeCl}_3 + 1.5\text{HJ} = 15.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 75.5\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- III. $1\text{FeCl}_3 + 1.75\text{HJ} = 17.5\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 72.5\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- IV. $1\text{FeCl}_3 + 2.5\text{HJ} = 25.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 65.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- V. $1\text{FeCl}_3 + 6.0\text{HJ} = 60.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 30.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- VI. $1\text{FeCl}_3 + 7.0\text{HJ} = 70.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 20.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- VII. $1\text{FeCl}_3 + 8.0\text{HJ} = 80.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 10.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- VIII. $1\text{FeCl}_3 + 9.0\text{HJ} = 90.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 10.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- IX. $1\text{FeCl}_3 + 10.0\text{HJ} = 50.0\text{ccm}^{1/5\text{n}}\text{-HJ} + 40.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.
- X. $1\text{FeCl}_3 + 15.0\text{HJ} = 75.0\text{ccm}^{1/3\text{n}}\text{-HJ} + 15.0\text{ccmH}_2\text{O} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_2$.

Bei Anwendung von einer Molekel Eisenchlorid:

Auf Mol. HJ (Zeit 18 Stunden)	Ausgeschiedenes Jod in Prozenten der theor. Menge	Zunahme an freiem Jod für je 1 Molekel HJ, in Proz. der theor. Menge
1 HJ	63.2	63.2
1.25 „	74.2	44.0
1.5 „	82.2	32.0
1.75 „	87.3	20.4
2 „	90.9	14.4
2.5 „	94.1	6.4
3 „	95.4	2.6
4 „	97.0	1.6
5 „	98.5	1.5
6 „	97.9	—0.6
7 „	98.8	0.9
8 „	98.8	0.0
9 „	98.7	—0.1
10 „	99.0	0.3
15 „	100.8	0.36

Der Einfluss, den ein Überschuss von Jodwasserstoff auf die im Endzustand vorhandene Menge an freiem Jod ausübt, ist, wie eine Vergleichung der betreffenden Tabellen und noch mehr ein Blick auf die unten folgenden Kurven V lehrt, sehr ähnlich demjenigen eines Überschusses an Jodkalium.

Die mit Jodwasserstoff erhaltenen Werte liegen jedoch etwas höher. Bei 15 Molekeln Jodwasserstoff wird die theoretische Menge von einem Atom Jod frei, während bei Kaliumjodid ein Grenzzustand von 96.6 Prozenten ($= 0.966$ Atomen) Jod nicht überschritten wurde.

Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Eisenchlorid auf ein Äquivalent Jodwasserstoff bei gleichbleibendem Volum.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in analoger Weise, wie bei den früheren Versuchsreihen. Zur Bestimmung des freien Jodes wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt.

- I. $1\text{HJ} + 1\text{FeCl}_3$, schon oben ausgeführt.
- II. $1\text{HJ} + 2\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10}\text{n-HJ} + 70\text{ccmH}_2\text{O} + 20\text{ccm}^{1/10}\text{n-FeCl}_3$.
- III. $1\text{HJ} + 3\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10}\text{n-HJ} + 60\text{ccmH}_2\text{O} + 30\text{ccm}^{1/10}\text{n-FeCl}_3$.
- IV. $1\text{HJ} + 4\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10}\text{n-HJ} + 50\text{ccmH}_2\text{O} + 40\text{ccm}^{1/10}\text{n-FeCl}_3$.
- V. $1\text{HJ} + 5\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10}\text{n-HJ} + 40\text{ccmH}_2\text{O} + 50\text{ccm}^{1/10}\text{n-FeCl}_3$.
- VI. $1\text{HJ} + 10\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10}\text{n-HJ} + 59\text{ccmH}_2\text{O} + 31\text{ccm}^{1/10}\text{FeCl}_3\text{-lösung (in 10ccm 0.18064 g Fe enthaltend)}$.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der
theoretischen Menge bei Anwendung von 1 Molekel
Jodwasserstoff auf:

Zeit	1FeCl ₃	2FeCl ₃	3FeCl ₃	4FeCl ₃	5FeCl ₃	10FeCl ₃
15 Min.	38.2	44.5	50.1	55.8	62.8	73.2
30 „	45.8	49.2	55.7	61.8	65.2	74.6
1 St.	48.7	54.5	61.4	66.0 ¹	70.8	82.0
2 „	52.1	63.1	67.4	71.3	76.7	85.7
3 „	53.9	64.1	69.0	76.1	79.4	87.7
4 „	55.5	64.9	71.6	77.0	80.6	88.8
5 „	56.3	66.8	73.2	77.7	81.7	90.8
6 „	57.0	67.7	73.7	79.2	83.4	91.9
7 „	57.3	69.0	75.7	80.3	83.8	93.7
8 „	58.4	69.9	76.1	81.7	84.7	93.0
18 „	63.2	74.9	83.0	85.9	89.8	95.9
24 „	—	—	—	87.4	92.3	—
25 „	—	—	—	—	—	98.0
26 „	64.6	—	—	—	—	—
42 „	—	81.8	—	—	—	—
65 „	—	—	90.0	93.6	—	—

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde
und Prozente der theoretischen Menge.

Auf je 1 Mol. Jodwasserstoff:

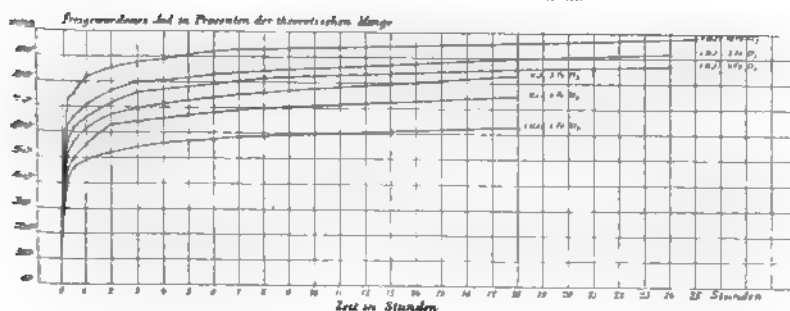
Für das Zeitintervall	1FeCl ₃	2FeCl ₃	3FeCl ₃	4FeCl ₃	5FeCl ₃	10FeCl ₃
0—15 Min.	152.8	178.0	200.4	223.2	251.2	292.8
15—30 „	30.4	18.8	22.4	24.0	9.6	6.8
30'—1 St.	5.8	10.6	11.4	8.4	11.2	16.2
1—2 „	3.4	8.6	6.0	5.3	5.9	3.7
2—3 „	1.8	1.0	1.6	4.8	2.7	2.0
3—4 „	1.6	0.8	2.6	0.9	1.2	1.1
4—5 „	0.8	1.9	1.6	0.7	1.1	2.0
5—6 „	0.7	0.9	0.5	1.5	1.7	1.1
6—7 „	0.3	1.0	2.0	1.1	0.4	1.8
7—8 „	1.1	1.2	0.4	1.4	0.9	—0.7
8—18 „	0.5	0.5	0.69	0.42	0.51	0.2
18—24 „	} 0.17	} 0.2	} 0.1	0.2	0.4	} 0.3
24—25 „				—	—	
25—26 „				—	—	
26—42 „				—	—	
42—65 „	—	—	—	—	—	—

¹ Durch graphische Interpolation ergänzt; beobachtet wurden für 1.5 St.
69.0⁰ „.

Der Einfluss der Zeit macht sich hier in ähnlicher Weise geltend, wie bei dem Ueberschuss von Jodwasserstoff; ist auch die Beschleunigung im Anfang eine merklich geringere, so wird doch schliesslich nahezu der gleiche Endzustand erreicht. Es zeigt sich dieses Verhalten namentlich deutlich an dem weniger steilen Ansteigen der Kurven. Verglichen mit den Werten, welche bei Anwendung von Kaliumjodid und einem Ueberschuss von Eisenchlorid erhalten wurden, liegen die hier wiedergegebenen im Anfang höher, um dann im Verlauf der Zeit mit jenen zusammenzufallen.

Kurventafel IV.

Einfluss eines Ueberschusses an Eisenchlorid.



Zur Ermittlung der Endzustände bei Ueberschuss von Eisenchlorid wurden noch folgende ergänzende Bestimmungen ausgeführt:
Einwirkung von 1 Äquivalent Jodwasserstoff auf 1.25—1.5—1.75—6—7—8—9—15 und 20 Äquivalente Eisenchlorid.

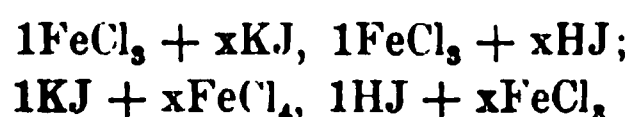
- I. $1\text{HJ} + 1.25\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 77.5\text{ccmH}_2\text{O} + 12.5\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$
- II. $1\text{HJ} + 1.5\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 75.0\text{ccmH}_2\text{O} + 15.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$
- III. $1\text{HJ} + 1.75\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 72.5\text{ccmH}_2\text{O} + 17.5\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$
- IV. $1\text{HJ} + 6.0\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 30.0\text{ccmH}_2\text{O} + 60.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$
- V. $1\text{HJ} + 7.0\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 20.0\text{ccmH}_2\text{O} + 70.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$
- VI. $1\text{HJ} + 8.0\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 10.0\text{ccmH}_2\text{O} + 80.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$
- VII. $1\text{HJ} + 9.0\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 90.0\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$
- VIII. $1\text{HJ} + 15.0\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 42.1\text{ccmH}_2\text{O} + 47.9\text{ccmFeCl}_3$
Lösung (in 10ccm = 0.17504 g Fe enthaltend).
- IV. $1\text{HJ} + 20.0\text{FeCl}_3 = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-HJ} + 26.1\text{ccmH}_2\text{O} + 63.9\text{ccmFeCl}_3$
Lösung (in 10ccm = 0.17504 g Fe enthaltend).

Bei Anwendung von 1 Mol. Jodwasserstoff:

Auf Mol. FeCl_3 (Zeit 18 Stunden)	Ausgeschiedenes Jod in Prozenten d. theore- tischen Menge	Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. FeCl_3 , in Proz. d. theor. Menge
1 FeCl_3	63.2	63.2
1.25 „	65.1	7.6
1.5 „	69.3	16.8
1.75 „	72.0	10.8
2 „	74.9	11.6
3 „	83.0	8.1
4 „	85.9	2.9
5 „	89.8	3.9
6 „	91.7	1.9
7 „	93.4	1.7
8 „	94.2	0.8
9 „	95.0	0.8
10 „	95.9	0.9
15 „	97.8	0.4
20 „	100.0	0.4

Der Einfluß des Überschusses an Eisenchlorid auf Jodwasserstoff äußert sich in ganz ähnlicher Weise, wie gegenüber Kaliumjodid, doch ist er im Anfang etwas größer, um später fast gleich zu werden. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich in der Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff, bzw. Jodkalium auf Eisenchlorid. Auch hier waren die mit Jodwasserstoff erhaltenen Werte etwas höher, zeigten aber unter sich ähnliche Beziehungen, wie die mit Jodkalium erhaltenen.

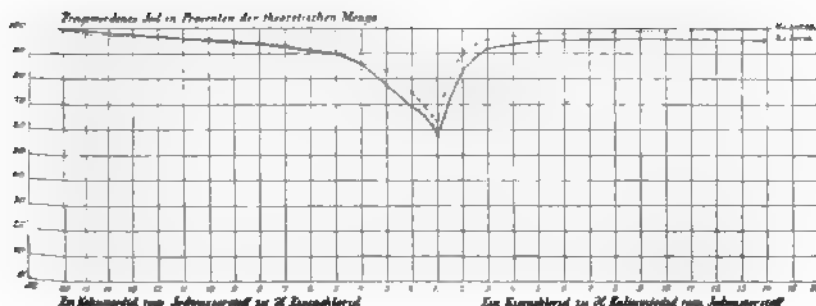
Sehr übersichtlich tritt dies in der nachstehenden Kurventafel hervor, in welcher die beim Zeitpunkt 18 Stunden erhaltenen Gleichgewichtszustände für die Reaktionen



eingezeichnet sind, und zwar die für Eisenchlorid und Kaliumjodid geltenden Kurven mit ausgezogenen, jene für Eisenchlorid und Jodwasserstoff mit punktierten Linien. Es zeigt sich dabei auch die bemerkenswerte Thatsache, daß das Verhältnis $\text{FeCl}_3 + \text{MJ}$ für das Zustandekommen der Reaktion nach der Umsetzungsgleichung $\text{FeCl}_3 + \text{MJ} = \text{FeCl}_2 + \text{MCl} + \text{J}$ das ungünstigste ist.

Kurventafel V.

Einfluss der Masse auf den Endzustand,



Der Einfluss der Verdünnung.

Dass der Grad der Verdünnung einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid ausübt, wurde schon frühzeitig erkannt.

So unterzog namentlich C. MOHR¹ den Einfluss der Verdünnung einer Prüfung und kam dabei zu dem Schluss, dass bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid nur in konzentrierten Flüssigkeiten eine dem Eisengehalte entsprechende Jodmenge ausgeschieden werde, in verdünnten finde jedoch nur eine partielle Jodausscheidung statt. Ferner erwähnt er noch, dass in sehr starken Verdünnungen die Jodausscheidung ganz unterbleiben könne.

Zunächst wurden nun Versuchsreihen ausgeführt, um die Wirkung der Verdünnung auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol. Eisenchlorid mit 1 Mol. Kaliumjodid zusammengebracht, jedoch das Volum der Flüssigkeit verändert.

Es wurden untersucht:

$1\text{FeCl}_3 + 1\text{KJ} = 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-KJ} + 10\text{ccm}^{1/10\text{n}}\text{-FeCl}_3$, verdünnt auf je 25, 50, 100, 200 ccm, und der Fortgang des Prozesses wie früher durch Bestimmung des freigewordenen Jodes kontrolliert. Für die konzentrierteren Lösungen wurde die Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff bewerkstelligt.

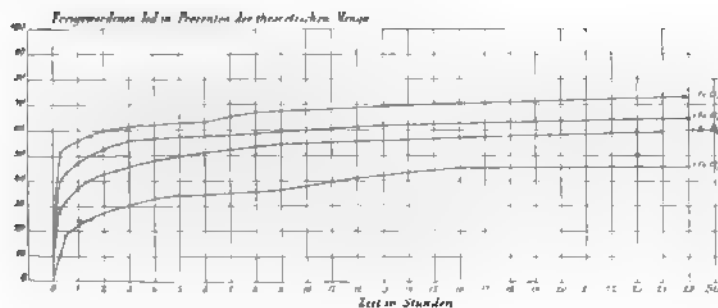
¹ Ann. Chem. Pharm. 105, 53.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der
retischen Menge für 1 Mol. Eisenchlorid und 1 Mol. K
jodid bei dem Volum von:

Zeit	25ccm	50ccm	100ccm ¹	200ccm
15 Min.	51.3	40.5	27.9	10.4
30 „	53.4	42.8	32.0	18.4
1 St.	55.9	47.4	37.6	22.0
1.5 „	57.5	50.4	40.4	24.7
2 „	60.0	53.0	42.5	27.6
2.5 „	60.3	—	43.9	29.2
3 „	60.6	55.4	45.5	30.0
4 „	62.2	56.3	47.7	32.8
5 „	—	57.3	49.7	—
6 „	63.15	57.5	51.0	33.8
7 „	65.6	—	52.3	34.4
8 „	67.2	58.6	53.7	35.0
9 „	—	—	54.0	36.0
12 „	—	61.6	—	41.7
13 „	—	62.1	—	—
14 „	—	—	—	43.2
16 „	70.9	—	56.9	44.8
17 „	71.4	—	57.0	44.8
18 „	—	63.3	57.5	—
19 „	71.4	63.6	57.8	—
22 „	72.7	—	—	—
24 „	—	64.0	58.9	45.7
25 „	—	64.6	—	45.5
26 „	73.8	—	—	—
42 „	75.2	67.5	—	50.6
43 „	—	—	59.9	—
46 „	—	68.5	—	—
143 „	—	70.3	—	—

Kurventafel VI.

Einfluss der Verdünnung



¹ Der früheren Tabelle entnommen.

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde
und Prozente der theoretischen Menge bei dem
Volum von:

Für das Zeitintervall	25ccm	50ccm	100ccm	200ccm
0—15 Min.	205.2	162.0	111.6	41.6
15—30 „	8.4	9.2	16.4	32.0
30—1 „	5.0	9.2	11.2 .	7.2
1—1.5 „	3.2	6.0	5.6	5.4
1.5—2 „	5.0	5.2	4.2	5.8
2—2.5 „	0.6	} 2.4	2.8	3.2
2.5—3 „	0.6		3.2	1.6
3—4 „	1.6	0.9	2.2	2.8
4—5 „	} 0.48	1.0	2.0	0.5
5—6 „		0.2	1.3	0.5
6—7 „	2.45	} 0.5	1.3	0.6
7—8 „	1.6		1.4	0.6
8—9 „	} 0.4	} 0.8	0.3	1.0
9—12 „			} 0.4	1.9
12—13 „		0.5		0.7
13—14 „	} 0.4	0.2		0.7
14—16 „		0.2	} 0.1	0.8
16—17 „	0.5	0.2		0.0
17—18 „	0.0	0.2	0.5	} 0.1
18—19 „	0.0	0.3	0.3	
19—22 „	0.4	0.08	0.2	
22—24 „	—	0.08	0.2	

Die Kurven, welche die Ergebnisse vorstehender Versuche veranschaulichen, zeigen im allgemeinen einen ähnlichen Verlauf, wie jene der übrigen Versuche; das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit wird daher durch die Verdünnung nur wenig beeinflusst, und es wird auch hier in 16 bis 18 Stunden ein Endzustand erreicht. Dagegen geht die Menge des freigewordenen Jodes mit wachsender Verdünnung stark zurück. Um die Gröfse dieses Einflusses auch für starke Verdünnungen festzustellen, kamen noch folgende Versuche zur Ausführung:

Je 1 Mol. Kaliumjodid (= 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-KJ) und 1 Mol. Eisenchlorid (= 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-FeCl₃) wurden so weit mit Wasser verdünnt, dass das Gesamtvolum 500, 1000, 1500, 3000, 4000 ccm betrug.

Die Titrierung des freien Jodes ergab bei einer Verdünnung

von 500 ccm nach 49 Stunden	= 41.00 % d. theor. Menge
„ 1000 „ „ 49 „	= 28.10 „ „ „ „
„ 1500 „ „ 48 „	= 13.20 „ „ „ „
„ 3000 „ „ 99 „	= 5.35 „ „ „ „
„ 4000 „ „ 48 „	= 1.25 „ „ „ „

Diese Ergebnisse finden sich nachstehend mit den schon oben angeführten tabellarisch zusammengestellt.

Endzustand für das Verhältnis:

1 Mol. FeCl₃ : 1 Mol. KJ.

Volum:	Freies Jod in Prozenten der theoretischen Menge:
25 ccm	75.20 %
50 "	68.50 "
100 "	59.90 "
200 "	50.60 "
500 "	41.00 "
1000 "	28.10 "
1500 "	13.30 "
3000 "	5.35 "
4000 "	1.25 "

Die Abscheidung von freiem Jod nimmt demnach mit steigender Verdünnung stark ab.

Eine weitere Versuchsreihe galt der Feststellung der Änderungen, welche die Verdünnung auf den Einfluß der Massen hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes und des Grades der Umsetzung ausübt. Sie beschränkte sich auf die Einwirkung wachsender Mengen von Kaliumjodid auf je 1 Mol. Eisenchlorid in einem Gesamtvolum von 200 ccm

- I. 1FeCl₃ + 1KJ schon oben ausgeführt.
- II. 1FeCl₃ + 2KJ = 20ccm^{1/10n}-KJ + 170ccmH₂O + 10ccm^{1/10n}-FeCl₃.
- III. 1FeCl₃ + 3KJ = 30ccm^{1/10n}-KJ + 160ccmH₂O + 10ccm^{1/10n}-FeCl₃.
- IV. 1FeCl₃ + 4KJ = 40ccm^{1/10n}-KJ + 150ccmH₂O + 10ccm^{1/10n}-FeCl₃.
- V. 1FeCl₃ + 5KJ = 50ccm^{1/10n}-KJ + 140ccmH₂O + 10ccm^{1/10n}-FeCl₃.
- VI. 1FeCl₃ + 10KJ = 50ccm^{1/5n}-KJ + 140ccmH₂O + 10ccm^{1/10n}-FeCl₃.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei einem Gesamtvolum von 200 ccm und bei Anwendung von 1 FeCl₃ auf:

Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
15 Min.	10.4	33.2	42.6	59.1	60.6	80.9
30 Min.	18.4	37.5	48.6	62.7	67.7	85.0
1 St.	22.0	44.8	55.6	68.5	77.7	89.3
1.5 "	24.7	49.1	59.6	71.8	—	—
2 "	27.6	51.1	62.7	73.7	82.2	91.3
3 "	30.0	55.8	66.5	77.4	85.7	93.1
4 "	32.8	57.2	70.1	80.5	85.3	—
5 "	—	60.2	71.1	81.7	—	94.44
6 "	33.8	61.7	72.6	83.3	88.2	—
7 "	34.4	63.5	74.7	83.7	89.3	—
8 "	35.0	64.2	75.7	85.0	—	—

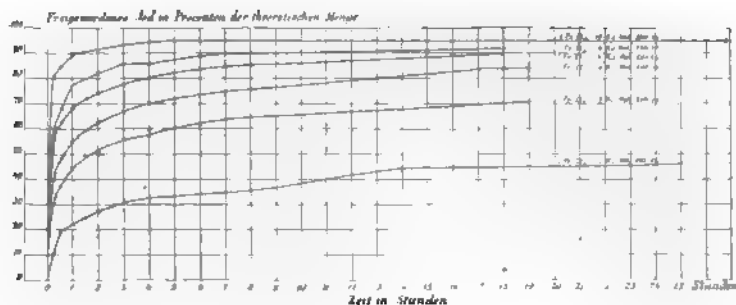
Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
16 St.	44.8	—	—	88.9	—	—
17 "	44.8	—	84.3	—	—	—
18 "	—	70.2	84.0	89.7	91.8	—
19 "	—	71.2	84.7	—	—	—
41 "	—	75.9	—	—	—	94.8
42 "	50.6	—	—	—	—	—

Annahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge, für 1 Mol. Eisenchlorid bei einem Gesamtvolum von 200 ccm auf:

Für das Zeitintervall	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	10 KJ
0—15 Min.	41.6	132.8	170.4	236.4	242.4	323.6
15—30 "	32.0	17.2	24.0	14.4	28.4	16.4
30—1 St.	7.2	14.6	14.0	11.6	20.0	8.6
1—1.5 "	5.4	8.6	8.0	6.6	4.5	2.0
1.5—2 "	5.8	4.0	6.2	3.8	4.5	2.0
2—3 "	2.4	4.7	3.8	3.7	3.5	1.8
3—4 "	2.8	1.4	3.6	3.1	—0.4	0.67
4—5 "	0.5	3.0	1.0	1.2	1.4	0.67
5—6 "	0.5	1.5	1.5	1.6	1.4	0.01
6—7 "	0.6	1.8	2.1	0.4	1.1	0.01
7—8 "	0.6	0.7	1.0	1.3	0.2	0.01
8—16 "	1.2	0.6	0.9	0.4	0.2	0.01
16—17 "	0.0	0.6	0.9	0.4	0.2	0.01
17—18 "	0.2	0.6	0.3	0.1	0.2	0.01
18—19 "		1.0	0.7	—	—	0.01
19—41 "		0.2	—	—	—	0.01
41—42 "		—	—	—	—	—

Kurventafel VII.

Einfluss der Verdünnung bei Ueberschuss von Kaliumjodid



Auch hier zeigen die Kurven einen analogen Verlauf, wie die in den Versuchen mit wachsenden Mengen von Kaliumjodid bei 100 ccm Volumen erhaltenen.

Versuchsdauer	Dauer der Erwärmung	Freies Jod in Proz. der theoret. Menge:		
		Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen	1HJ + 1FeCl ₃
30 Min.	5 Min.	79.5	39.9	45.8
1 St.	15 ..	79.3	47.8	48.7
2 ¹ / ₂ ..	1 St.	76.2	53.6	52.6
6 ..	1 ..	72.7	58.2	57.0
8 ..	1 ..	72.0	60.5	58.4
16 ..	1 ..	70.0	63.7	62.0
17 ..	1 ..	70.4	63.3	63.0
41 ..	1 ..	69.7	66.2	67.0

Aus diesen Zahlen geht nicht nur hervor, daß die Erwärmung den Prozeß beschleunigt, sondern auch, daß bei nachherigem Stehen unter Bindung von freiem Jod ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird, der mit dem in niedriger Temperatur eintretenden übereinstimmt. Darum ist auch wohl die für 30 Minuten gefundene Zahl etwas zu niedrig, da während der zur Titrierung erforderlichen Abkühlung das Zurückgehen des Prozesses wohl schon begonnen hat.

Wie die beigefügten, einer schon oben angeführten Versuchsreihe entnommenen Werte für die Reaktion $1\text{HJ} + 1\text{FeCl}_3$ zeigen, verläuft die Einwirkung von $1\text{KJ} + 1\text{FeCl}_3 + 3\text{HCl}$ in der Kälte nahezu ebenso, wie wenn statt $1\text{KJ} + 3\text{HCl}$ 1 Mol. HJ zugefügt wird.

Der fördernde Einfluß der Temperaturerhöhung tritt jedoch, wie nachstehende Versuche zeigen, bei größerem Überschuß an Kaliumjodid oder Eisenchlorid wieder stark zurück, so daß in diesen Fällen auch ohne Erwärmung nahezu der gleiche Grad der Umsetzung erreicht wird.

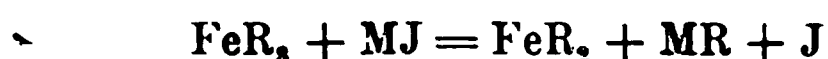
Volum 100cc	Versuchsdauer	Dauer der Erwärmung	Menge des freien Jodes in Prozenten d. theor. Menge	
			Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen
$1\text{FeCl}_3 + 2\text{KJ} + 6\text{HCl}$	15 St.	1 St.	91.2	89.4
$1\text{FeCl}_3 + 3\text{KJ} + 3\text{HCl}$	4 ..	1 ..	95.8	93.8
$1\text{FeCl}_3 + 5\text{KJ} + 5\text{HCl}$	4 ..	1 ..	98.3	98.0
$1\text{KJ} + 5\text{FeCl}_3 + 15\text{HCl}$	15 ..	1 ..	92.3	90.8

Bei den Versuchen mit Erhitzen hat sich als zweckmäßig herausgestellt, aus dem freien Raume der Flasche die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen, um eine Oxydation des Jodwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft thunlichst auszuschließen.¹

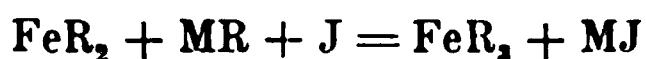
¹ Die Einwirkung der Umsetzungsprodukte, wie Chlorkalium und Salzsäure, auf den Prozeß zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, bzw. Jodwasserstoff, wurde ebenfalls einer Untersuchung unterworfen, deren Ergebnis später veröffentlicht werden soll.

3. Umkehrung der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid.

In vorstehendem ist der Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, bzw. Jodwasserstoff, in seiner Abhängigkeit von Zeit, Verhältnis der wirkenden Massen, Konzentration und Temperatur innerhalb gewisser Grenzen festgestellt worden, und hierbei hat sich ergeben, daß der Prozeß nur unter bestimmten Bedingungen vollständig im Sinne der Gleichung



abläuft. Als Ursache des meist unvollständigen Verlaufes der Reaktion wurde schon früher von mehreren Autoren eine Umkehrbarkeit der Reaktion in dem Sinne angenommen, daß unter bestimmten Verhältnissen die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Reaktion eine entgegengesetzte umschlägt, für welche sich als einfachste Annahme die Gleichung



vorgeschrieben. Die in vorstehenden Versuchen beobachteten Endzustände stellen dann die Gleichgewichtszustände zwischen beiden entgegengesetzt wirkenden Reaktionen dar.

Ist diese Annahme richtig, so muß es gelingen, von dem entgegengesetzten Systeme ausgehend zu gleichen Endzuständen zu gelangen, wie sie vorstehend erhalten wurden. Zur Prüfung dieser Frage kamen nachstehende Versuche zur Ausführung.

Der Reaktion:



entgegengesetzt ist die nachstehende:



Es wurden nun 1 Mol. Eisenchlorür + 1 Mol. Chlorkalium + x Mol. Kaliumjodid (worin x den Wert 1, 2, 3, 4, 9 hatte) + 1 Atom Jod sämtlich ausgedrückt in Milligrammen und in einem Gesamtvolumen von 100 ccm) zusammengebracht. Die Reaktion wurde aus dem Grunde mit Überschuß von Kaliumjodid gewählt, weil sie gestattete, das freie Jod in gelöster Form in das System einzuführen.

Die Eisenchlorürlösung¹ enthielt 126.62 g FeCl₂ im Liter, war so normal; die Kaliumchloridlösung enthielt 74.40 g im Liter, war so gleichfalls normal. Jod und Kaliumjodid wurden in 1/10 Normallösung erhalten durch Auflösen von 12.654 g Jod mit Hilfe von 3.557 Kaliumjodid. Der Gehalt an freiem Jod wurde durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung kontrolliert.

¹ Die Darstellung der Eisenchlorürlösung siehe später.

Versuchsdauer	Dauer der Erwärmung	Freies Jod in Proz. der theoret. Menge:		
		Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen	1HJ + 1FeCl ₃
30 Min.	5 Min.	79.5	39.9	45.8
1 St.	15 „	79.3	47.8	48.7
2¼ „	1 St.	76.2	53.6	52.6
6 „	1 „	72.7	58.2	57.0
8 „	1 „	72.0	60.5	58.4
16 „	1 „	70.0	63.7	62.0
17 „	1 „	70.4	63.3	63.0
41 „	1 „	69.7	66.2	67.0

Aus diesen Zahlen geht nicht nur hervor, daß die Erwärmung den Prozeß beschleunigt, sondern auch, daß bei nachherigem Stehen unter Bindung von freiem Jod ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird, der mit dem in niedriger Temperatur eintretenden übereinstimmt. Darum ist auch wohl die für 30 Minuten gefundene Zahl etwas zu niedrig, da während der zur Titrierung erforderlichen Abkühlung das Zurückgehen des Prozesses wohl schon begonnen hat.

Wie die beigefügten, einer schon oben angeführten Versuchsreihe entnommenen Werte für die Reaktion $1\text{HJ} + 1\text{FeCl}_3$ zeigen, verläuft die Einwirkung von $1\text{KJ} + 1\text{FeCl}_3 + 3\text{HCl}$ in der Kälte nahezu ebenso, wie wenn statt $[1\text{KJ} + 3\text{HCl}]$ 1 Mol. HJ zugefügt wird.

Der fördernde Einfluß der Temperaturerhöhung tritt jedoch, wie nachstehende Versuche zeigen, bei größerem Überschuß an Kaliumjodid oder Eisenchlorid wieder stark zurück, so daß in diesen Fällen auch ohne Erwärmung nahezu der gleiche Grad der Umsetzung erreicht wird.

Volum 100cc	Versuchs- dauer	Dauer der Er- wärmung	Menge des freien Jodes in Prozenten d. theor. Menge	
			Nach Erwärmen auf 100°	Ohne Erwärmen
$1\text{FeCl}_3 + 2\text{KJ} + 6\text{HCl}$	15 St.	1 St.	91.2	89.4
$1\text{FeCl}_3 + 3\text{KJ} + 3\text{HCl}$	4 „	1 „	95.8	93.8
$1\text{FeCl}_3 + 5\text{KJ} + 5\text{HCl}$	4 „	1 „	98.3	98.0
$1\text{KJ} + 5\text{FeCl}_3 + 15\text{HCl}$	15 „	1 „	92.3	90.8

Bei den Versuchen mit Erhitzen hat sich als zweckmäÙig herausgestellt, aus dem freien Raume der Flasche die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen, um eine Oxydation des Jodwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft thunlichst auszuschließen.¹

¹ Die Einwirkung der Umsetzungsprodukte, wie Chlorkalium und Salzsäure, auf den Prozeß zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, bzw. Jodwasserstoff, wurde ebenfalls einer Untersuchung unterworfen, deren Ergebnis später veröffentlicht werden soll.

Die Umkehrung der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid.

In vorstehendem ist der Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, bzw. Jodwasserstoff, in seiner Abhängigkeit von Zeit, Verhältnis der wirkenden Massen, Konzentration und Temperatur innerhalb gewisser Grenzen festgestellt worden, und hierbei hat sich ergeben, daß der Prozeß nur unter bestimmten Bedingungen vollständig im Sinne der Gleichung



verläuft. Als Ursache des meist unvollständigen Verlaufes der Reaktion wurde schon früher von mehreren Autoren eine Umkehrbarkeit der Reaktion in dem Sinne angenommen, daß unter bestimmten Verhältnissen die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Reaktion in eine entgegengesetzte umschlägt, für welche sich als einfachste Annahme die Gleichung



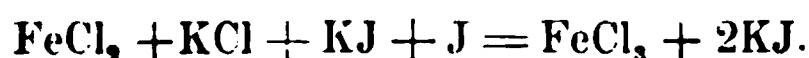
darbietet. Die in vorstehenden Versuchen beobachteten Endzustände stellen dann die Gleichgewichtszustände zwischen beiden entgegengesetzt wirkenden Reaktionen dar.

Ist diese Annahme richtig, so muß es gelingen, von dem entgegengesetzten Systeme ausgehend zu gleichen Endzuständen zu gelangen, wie sie vorstehend erhalten wurden. Zur Prüfung dieser Frage kamen nachstehende Versuche zur Ausführung.

Der Reaktion:



entgegengesetzt ist die nachstehende:



Es wurden nun 1 Mol. Eisenchlorür + 1 Mol. Chlorkalium + x Mol. Kaliumjodid (worin x den Wert 1, 2, 3, 4, 9 hatte) + 1 Atom Jod (sämtliche ausgedrückt in Milligrammen und in einem Gesamtvolum von 100 ccm) zusammengebracht. Die Reaktion wurde aus dem Grunde mit Überschuß von Kaliumjodid gewählt, weil sie gestattete, das freie Jod in gelöster Form in das System einzuführen.

Die Eisenchlorürlösung¹ enthielt 126.62 g FeCl_2 im Liter, war also normal; die Kaliumchloridlösung enthielt 74.40 g im Liter, war also gleichfalls normal. Jod und Kaliumjodid wurden in $\frac{1}{10}$ Normallösung erhalten durch Auflösen von 12.654 g Jod mit Hülfe von 16.557 Kaliumjodid. Der Gehalt an freiem Jod wurde durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung kontrolliert.

¹ Die Darstellung der Eisenchlorürlösung siehe später.

ausüben, unsere Versuche im Einklang mit vorstehenden Beobachtungen der genannten Autoren sind, scheint uns der Prozeß (Umkehrung einer schärferen Fassung bedürftig zu sein.

Gegen die Annahme, daß sich geradezu aus Ferrosalz und Jod Ferrisalz und Jodid bilde gemäß der Gleichung



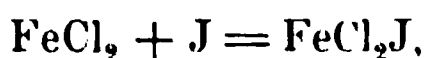
spricht zunächst die Unwahrscheinlichkeit, daß das freie Jod (Chlor im Kaliumchlorid verdrängt, bzw. ist dies nur mit Zuhilfenahme einer „doppelten Wahlverwandtschaft“ erklärlich, der zufolge das Chlor des Kaliumchlorids durch das Eisenchlorür zur Oxydation in Anspruch genommen wird und dadurch die Umsetzung zu stark kommt. Sodann aber machten wir die Wahrnehmung, daß bei Zusammenbringen sehr verdünnter Lösungen von Eisenchlorid und Kaliumjodid nach längerer Zeit die Flüssigkeit eine relativ starke gelbbraune Farbe annahm, die auch nach Wegnahme der sehr geringen Menge freigewordenen Jodes durch Natriumthiosulfat nicht verschwunden war. Diese Färbung konnte unmöglich von Eisenchlorid herrühren, denn sie war, wie eine Vergleichung mit Eisenchloridlösung von gleichem Gehalte zeigte, weit intensiver, als jene letztere.

Die nächstliegende Erklärung war nun die, daß sich bei der Einwirkung von Jod auf Eisenchlorür ein Eisenchlorojodid FeCl_2J bildet, dem diese intensive Färbung zukommt.

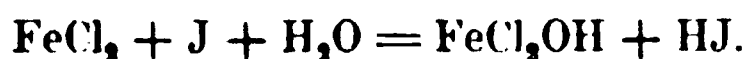
Zur Prüfung dieser unserer Annahme haben wir die nachstehenden Versuche angestellt und glauben, daß ihre Ergebnisse Gunsten dieser Auffassung sprechen.

Über die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze.

Um die Aufgabe möglichst einfach zu gestalten, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze. Es war dabei zwei Fälle möglich; entweder erfolgte die Bindung des Jods unter Bildung von Ferrichlorojodid nach der Gleichung



oder es bildete sich ein basisches Eisenchlorid neben Jodwasserstoff, so zum Beispiel:



Zur Darstellung einer möglichst neutralen und oxydfreien Lösung von Eisenchlorür von bestimmten Gehalte wurde 1 l doppelt normaler Salzsäure mit einem Überschuss von reduziertem Eisen in einem Kolben unter Durchleiten von Wasserstoff erwärmt und nach beendigter Einwirkung so mit einer Bürette in Verbindung

gesetzt, daß das Nachfüllen derselben in bekannter Weise durch Überdrücken geschah; sowohl Flasche als Bürette standen mit einem kontinuierlich wirkenden Wasserstoffapparate in Verbindung.

Nach der Gleichung



mußte die Lösung nach Sättigung der Säure eine normale Eisenchlorürlösung darstellen in dem Sinne, daß sie ein Molekulargewicht in Grammen im Liter, also 126.62 g FeCl_2 , oder 0.12662 g FeCl_2 (bezw. 0.05588 g Fe) im Kubikzentimeter enthielt.

Bei der qualitativen Probe auf Oxydsalz ergaben sich nur Spuren desselben, die Titrierung mit Chamäleonlösung ergab in 5 ccm = 0.278834 g Fe oder 0.05577 g Fe im Kubikzentimeter statt 0.05588 g.

Wenn auch schon hieraus geschlossen werden konnte, daß die Säure sich so gut wie völlig mit dem Eisen umgesetzt hatte, so wurde doch noch eine Chlorbestimmung durch Gewichtsanalyse ausgeführt, bei welcher sich der Gehalt an Chlor im Kubikzentimeter zu 0.07128 g statt der berechneten 0.0706 g ergab. Die Lösung konnte also in der That als nahezu neutral und normal gelten.

Um kein Kaliumjodid in die Reaktion einzuführen, geschah das Zusammenbringen von Jod und Eisenchlorür in weingeistiger Lösung. Zu diesem Zwecke wurde eine weingeistige $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung (12.654 g Jod im Liter) bereitet und 100 ccm derselben mit 10 ccm n-Eisenchlorürlösung versetzt. Die tief braunrote Lösung enthielt nach einiger Zeit kein Jod in freiem Zustande mehr. Es ging dies daraus hervor, daß beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff sich dieser nur schwach rötlich färbte, während aus einer Lösung von Jod in Weingeist in entsprechender Stärke das Jod reichlich und mit brauner Farbe in Schwefelkohlenstoff übergeht. Die rötliche Farbe des Schwefelkohlenstoffes in vorliegendem Falle rührte wohl von einer geringen Menge an gelöstem Eisensalze her, denn als nach dem Ausschütteln einer größeren Menge des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff derselbe durch $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung entfärbt wurde, war zum Zurücktitrieren der letzteren genau das gleiche Volum $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung erforderlich.

Gegen die Annahme, daß die Dunkelfärbung auf einer Bildung von Oxychlorid beruht und daß das Jod als Jodwasserstoff zugegen ist, spricht folgende Thatsache: Verdünnt man die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser und schüttelt nun mit Schwefelkohlenstoff, so färbt sich derselbe durch Aufnahme von freiem Jod intensiv violett; wäre

ausüben, unsere Versuche im Einklang mit vorstehenden Beobachtungen der genannten Autoren sind, scheint uns der Prozess der Umkehrung einer schärferen Fassung bedürftig zu sein.

Gegen die Annahme, daß sich geradezu aus Ferrosalz und Jod Ferrisalz und Jodid bilde gemäß der Gleichung



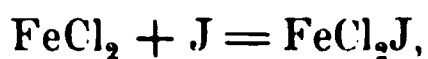
spricht zunächst die Unwahrscheinlichkeit, daß das freie Jod das Chlor im Kaliumchlorid verdrängt, bzw. ist dies nur mit Zuhilfenahme einer „doppelten Wahlverwandtschaft“ erklärlich, der zufolge das Chlor des Kaliumchlorids durch das Eisenchlorür zur Oxydation in Anspruch genommen wird und dadurch die Umsetzung zu Stande kommt. Sodann aber machten wir die Wahrnehmung, daß beim Zusammenbringen sehr verdünnter Lösungen von Eisenchlorid und Kaliumjodid nach längerer Zeit die Flüssigkeit eine relativ stark gelbbraune Farbe annahm, die auch nach Wegnahme der sehr geringen Menge freigewordenen Jodes durch Natriumthiosulfat nicht verschwunden war. Diese Färbung konnte unmöglich von Eisenchlorid herrühren, denn sie war, wie eine Vergleichung mit Eisenchloridlösung von gleichem Gehalte zeigte, weit intensiver, als jene letztere.

Die nächstliegende Erklärung war nun die, daß sich bei der Einwirkung von Jod auf Eisenchlorür ein Eisenchlorojodid FeCl_2J_2 bildet, dem diese intensive Färbung zukommt.

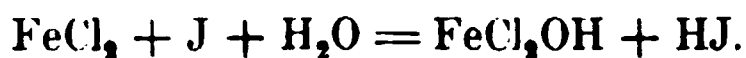
Zur Prüfung dieser unserer Annahme haben wir die nachstehenden Versuche angestellt und glauben, daß ihre Ergebnisse zu Gunsten dieser Auffassung sprechen.

Über die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze.

Um die Aufgabe möglichst einfach zu gestalten, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Jod auf Ferrosalze. Es waren dabei zwei Fälle möglich; entweder erfolgte die Bindung des Jodes unter Bildung von Ferrichlorojodid nach der Gleichung



oder es bildete sich ein basisches Eisenchlorid neben Jodwasserstoff; so zum Beispiel:



Zur Darstellung einer möglichst neutralen und oxydfreien Lösung von Eisenchlorür von bestimmten Gehalte wurde 1 l doppelt normaler Salzsäure mit einem Überschuss von reduziertem Eisen in einem Kolben unter Durchleiten von Wasserstoff erwärmt und nach beendigter Einwirkung so mit einer Bürette in Verbindung

gesetzt, daß das Nachfüllen derselben in bekannter Weise durch Überdrücken geschah; sowohl Flasche als Bürette standen mit einem kontinuierlich wirkenden Wasserstoffapparate in Verbindung.

Nach der Gleichung



musste die Lösung nach Sättigung der Säure eine normale Eisenchlorürlösung darstellen in dem Sinne, daß sie ein Molekulargewicht in Grammen im Liter, also 126.62 g FeCl_2 , oder 0.12662 g FeCl_2 (bzw. 0.05588 g Fe) im Kubikzentimeter enthielt.

Bei der qualitativen Probe auf Oxydsalz ergaben sich nur Spuren desselben, die Titrierung mit Chamäleonlösung ergab in 5 ccm = 0.278834 g Fe oder 0.05577 g Fe im Kubikzentimeter statt 0.05588 g.

Wenn auch schon hieraus geschlossen werden konnte, daß die Säure sich so gut wie völlig mit dem Eisen umgesetzt hatte, so wurde doch noch eine Chlorbestimmung durch Gewichtsanalyse ausgeführt, bei welcher sich der Gehalt an Chlor im Kubikzentimeter zu 0.07128 g statt der berechneten 0.0706 g ergab. Die Lösung konnte also in der That als nahezu neutral und normal gelten.

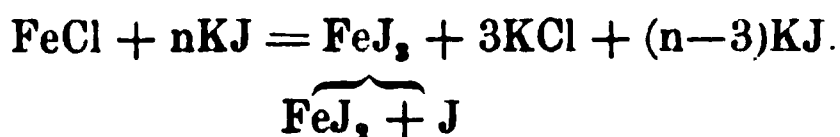
Um kein Kaliumjodid in die Reaktion einzuführen, geschah das Zusammenbringen von Jod und Eisenchlorür in weingeistiger Lösung. Zu diesem Zwecke wurde eine weingeistige $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung (12.654 g Jod im Liter) bereitet und 100 ccm derselben mit 10 ccm n-Eisenchlorürlösung versetzt. Die tief braunrote Lösung enthielt nach einiger Zeit kein Jod in freiem Zustande mehr. Es ging dies daraus hervor, daß beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff sich dieser nur schwach rötlich färbte, während aus einer Lösung von Jod in Weingeist in entsprechender Stärke das Jod reichlich und mit brauner Farbe in Schwefelkohlenstoff übergeht. Die rötliche Farbe des Schwefelkohlenstoffes in vorliegendem Falle rührte wohl von einer geringen Menge an gelöstem Eisensalze her, denn als nach dem Ausschütteln einer größeren Menge des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff derselbe durch $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung entfärbt wurde, war zum Zurücktitrieren der letzteren genau das gleiche Volum $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung erforderlich.

Gegen die Annahme, daß die Dunkelfärbung auf einer Bildung von Oxychlorid beruht und daß das Jod als Jodwasserstoff zugegen ist, spricht folgende Thatsache: Verdünnt man die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser und schüttelt nun mit Schwefelkohlenstoff, so färbt sich derselbe durch Aufnahme von freiem Jod intensiv violett; wäre

Die Frage des Verlaufes der Reaktion ist vor einigen Jahren von D. J. CARNEGIE¹ ebenfalls eingehender erörtert worden. Er giebt der Formel von DUFLOS den Vorzug und unterscheidet zwei Phasen:

1. $\text{FeCl}_3 + 3\text{KJ} = \text{FeJ}_3 + 3\text{KCl}$
2. $\text{FeJ}_3 = \text{FeJ}_2 + \text{J}$.

Da er in seinen Versuchen bei 60° und mit verhältnismäßig konzentrierten Lösungen arbeitete, erhielt er bei einem Verhältnis von 1 Mol. FeCl_3 zu etwa 3.5 Mol. Kaliumjodid die berechnete theoretische Menge Jod, was für ihn ein Beweis für die Richtigkeit der DUFLOSSCHEN Gleichung ist. Für drei und mehr Molekeln Kaliumjodid auf 1 Mol. Eisenchlorid nimmt er daher die Gleichung an:

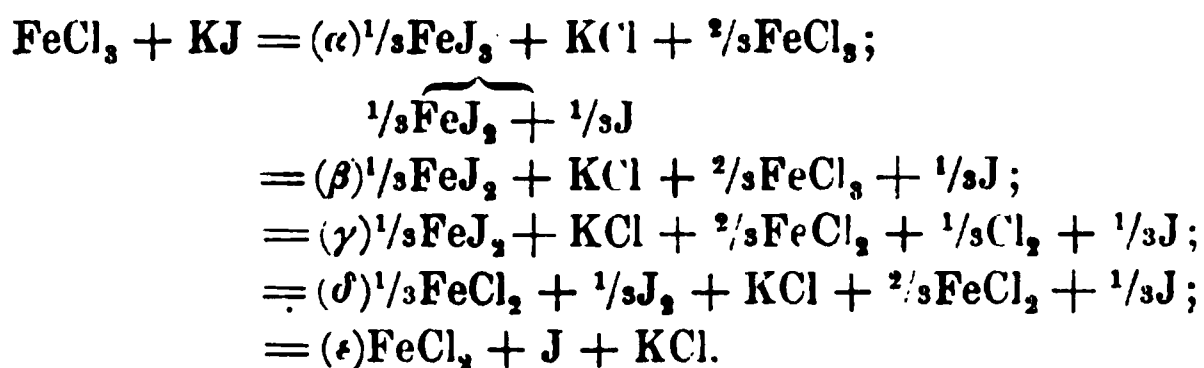


Allerdings gelang es ihm, bei Anwendung von 1 Mol. Eisenchlorid auf 1 Mol. Kaliumjodid die ganze Menge des Jods durch Destillation in freiem Zustande überzutreiben. Zur Klärung dieser, zu seiner obigen Annahme nicht passenden Erscheinung nimmt er eine Hypothese zu Hülfe, die sich auf beide Umsetzungsgleichungen stützt. Hiernach soll zunächst der Prozess nach der DUFLOSSCHEN Gleichung eingeleitet, dann aber dadurch vervollständigt werden, daß je 1 Atom Chlor vom Eisenchlorid abgespalten wird und das Jod aus dem Kaliumjodid freimacht, also mit der Gleichung



übereinstimmt.

Der Prozess durchläuft nach ihm die nachfolgenden Phasen:



Es würde also zunächst $\frac{1}{3}$ des Eisenchlorids in Eisenjodid verwandelt werden, das sich dann seinerseits in Eisenjodür und spaltet (α und β). Aus dem Eisenchlorid wird sodann unter Bild

¹ *Chem. News* [1889] 60, 87.

von Eisenchlorür Chlor frei (γ), welches seinerseits das entstandene Eisenjodür in Eisenchlorür überführt, wodurch auch dessen Jod frei wird (δ). Die Summe der Umsetzungsprodukte entspricht der Formel (ϵ) $\text{FeCl}_2 + \text{J} + \text{KCl}$.

An dieser Erklärung erscheint die Annahme gezwungen, daß zunächst eine Umsetzung des Eisenchlorids in Jodid erforderlich sein soll, während von da ab das Eisenchlorid sich unter Abspaltung von Chlor mit Kaliumjodid in Eisenchlorür, Chlorkalium und freies Jod umsetzt. Die von uns angenommene Umsetzungsgleichung genügt zur Erklärung aller Erscheinungen und vermeidet zugleich mit Hülfe der intermediären Bildung von Eisenchlorojodid eine Annahme, welche für CARNEGIE der Haupteinwand gegen die Gleichung



zu sein scheint, daß nämlich in diesem Falle Kaliumjodid „figures as a direct reducing agent — a rôle with which this substance is not generally credited.“

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die vorstehende Untersuchung hat somit ergeben, daß die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid, bzw. Jodwasserstoff, von einer Anzahl von Faktoren abhängt.

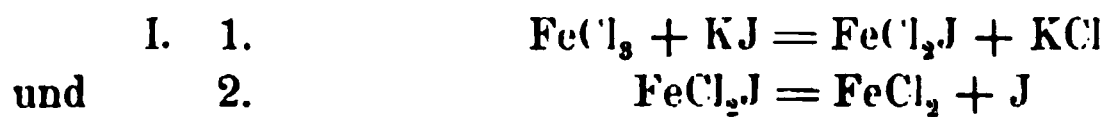
Es wurde festgestellt:

1. Der Einfluß der Zeit.
2. Der Einfluß der wirkenden Massen, und zwar
 - a. eines Überschusses an Kaliumjodid, resp. Jodwasserstoff;
 - b. eines Überschusses an Eisenchlorid.
3. Der Einfluß der Verdünnung.
4. Der Einfluß der Temperatur.

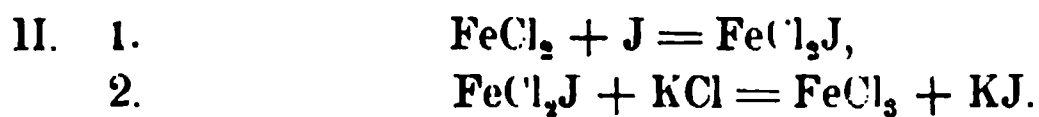
Die Kurven, welche die Ergebnisse hinsichtlich der Menge des freigewordenen Jodes graphisch darstellen, haben alle das gemeinsam, daß sie zunächst steil ansteigen, um dann nach ziemlich scharfer Biegung fast horizontal zu verlaufen.

Die Umkehrbarkeit des Prozesses wurde zunächst experimentell bewiesen und zur Erklärung derselben, sowie überhaupt des Prozesses die Bildung eines Ferrichlorojodids FeCl_2J angenommen; es gelang, diesen Körper in alkoholischer Lösung direkt aus Eisenchlorür und Jod zu erhalten und nachzuweisen, daß er in der That durch Wasser unter Abscheidung von Jod zerlegt wird.

Das Ergebnis der Einwirkung von Eisenchlorid auf Kalium (und analog auf Jodwasserstoff) erscheint abhängig von zwei entgegengesetzten Reaktionen:



und die Umkehrung dieser:



Je nach den Versuchsbedingungen wird der eine oder der andere Vorgang überwiegen und so als äußerste Grenzen entweder die theoretische Menge von 1 Atom Jod in freiem Zustande eintreten werden oder eine Abscheidung von Jod überhaupt nicht stattfinden.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

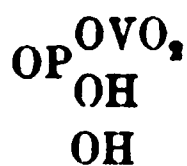
Von
CARL FRIEDHEIM.

VII. Mitteilung.

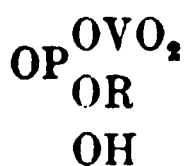
Die sogenannten Phosphorvanadinsäuren und ihre Salze.
Teil II. Die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und
Vanadaten des Natriums und Kaliums.
(Nach Versuchen von KARL MICHAELIS.)

In einer früheren Abhandlung¹ ist gezeigt worden, daß entgegen den bisherigen Angaben nur eine sogenannte Phosphorvanadinsäure $P_2O_5, V_2O_5, 2H_2O + 9aq$ existiert, und daß die alkalihaltenden Verbindungen die Zusammensetzung $R_2O, V_2O_5, P_2O_5 + xaq$ oder $R_2O, 2V_2O_5, P_2O_5 + yaq$ ($R = K$ oder NH_4) haben.

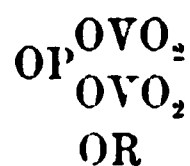
Sämtliche Körper wurden als Salze der Phosphorsäure, in denen auch die Vanadinsäure als Basis fungiert, also als



Vanadiumphosphat



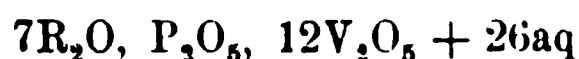
Alkalivanadiumphosphat



Alkalidivanadiumphosphat

betrachtet. Sie entstehen aus Phosphorsäure und Vanadinsäure, bzw. aus Phosphaten und letzterer oder aus Vanadaten und ersterer, ferner aus Phosphaten, gemischt mit Vanadaten bei Gegenwart geringer Menge freier Säuren, sind gelb und undeutlich krystallinisch und lösen sich schwierig in wenig Wasser mit gelber Farbe, um durch mehr Wasser zersetzt zu werden, wobei, besonders beim Erwärmen, die Farbe der Lösung durch Orange in Braunrot übergeht.

Im Gegensatz zu diesen sogenannten „Luteoverbindungen“ sind die „Purpureoverbindungen“ von der Zusammensetzung

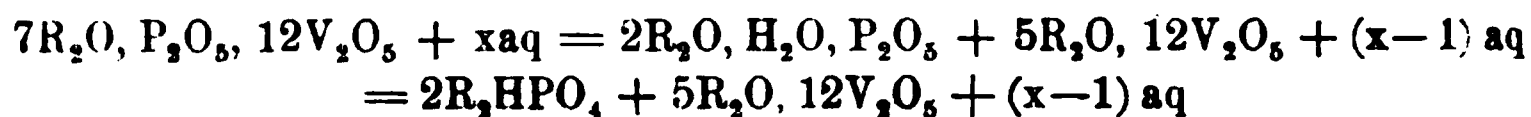


($R = K$ oder NH_4) tief dunkelrot gefärbt und aus Wasser umkrystallisierbar. Sie entstehen gleichfalls aus Phosphaten und Vanadinsäure

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1530.

oder aus Vanadaten und Phosphorsäure, wenn höhere Temperature vermieden und konzentrierte Lösungen verwendet werden.

Eine entsprechend zusammengesetzte alkalifreie Verbindung existiert nicht: Sie wurden daher als Doppelsalze



betrachtet. —

Die bei der Bearbeitung anderer sogenannter komplexen Verbindungen gemachten Erfahrungen, besonders die Erkenntnis, daß in verschiedenen Fällen durch Einwirkung der Salze zweier verschiedenen Säuren aufeinander direkt dieselben Körper entstehe wie durch Einwirkung der einen Säure auf das Salz der andere ließen es wünschenswert erscheinen, das bisher nicht untersuchte Verhalten von Phosphaten zu Vanadaten zu studieren, einmal, um festzustellen, ob hierbei gleichfalls Körper, die beide Säuren enthalten entstehen, sodann aus folgendem Grunde:

Nach Feststellung der wahren Zusammensetzung der Vanadinsäure bezeichnete Roscoe¹ die Salze R_3VO_4 oder $3R_2O, V_2O_5$ als den Orthophosphaten entsprechende Verbindungen, diejenigen von der Zusammensetzung $R_4V_2O_7$ oder $2R_2O, V_2O_5$ als den Pyrophosphaten, und schließlich die Körper RVO_3 oder R_2O, V_2O_5 als die Metaphosphaten entsprechend und führte auch für sie die Namen „Ortho“- , „Pyro“- und „Meta“-Vanadate ein.

RAMMELSBERG wies darauf hin,² daß dieser Vergleich kein glücklicher sei: Trotz der Isomorphie der natürlich vorkommenden Verbindungen $R_3P_2O_8$ und $R_3V_2O_8$, bzw. $R_4P_2O_9$ und $R_4V_2O_9$ seien zahlreiche charakteristische Unterschiede beider Säuren vorhanden. Ein der Phosphorsäure entsprechendes Hydrat der Vanadinsäure sei unbekannt, und weiter³ heißt es: „Das Trinatriumphosphat Na_3PO_4 zersetzt sich leicht in Dinatriumphosphat und Basis, aus denen auch entsteht. Auch die Drittelvanadate von Kalium und Natrium R_3VO_4 , werden von Wasser zersetzt. Allein der Vorgang ist in beiden Fällen ein sehr verschiedener: Während aus dem Phosphat HNa_2PO_4 entsteht, liefert das Vanadat ein minder basisches Salz

¹ Lieb. Ann. Suppl. 6, 81; 8, 101.

² Beiträge zur Kenntnis der vanadinsauren und phosphorsauren Salze. Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 1883, 18.

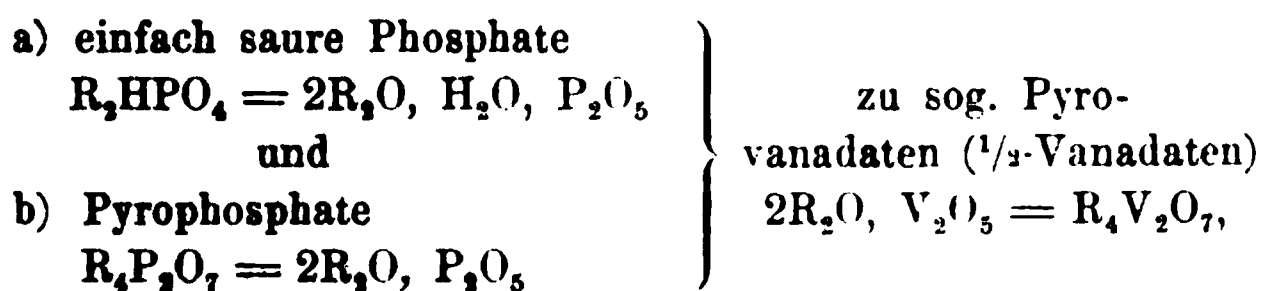
³ Gesammelte Chem. Abhandlgn (Berlin 1888.) S. 242.

$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, welches nicht HNa_2VO_4 , also dem Pyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ analog zusammengesetzt ist. Auch die normalen Vanadate lassen sich nicht mit den Metaphosphaten vergleichen: Aus 4NaHO und V_2O_5 entsteht $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, während aus 4NaHO und P_2O_5 nicht das Pyrophosphat, sondern HNa_2PO_4 entsteht. Die den Phosphaten entsprechenden Drittelvanadate $\overset{\text{I}}{\text{R}_3\text{VO}_4} = \overset{\text{II}}{\text{R}_3\text{V}_2\text{O}_8}$, und die den Pyrophosphaten entsprechenden Halbvanadate $\overset{\text{I}}{\text{R}_4\text{V}_2\text{O}_7} = \overset{\text{II}}{\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_7}$ enthalten keinen Wasserstoff und es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß in ihnen und den normalen Vanadaten $\overset{\text{I}}{\text{RVO}_3} = \overset{\text{II}}{\text{RV}_2\text{O}_6}$ Modifikationen der Säure enthalten seien. Die Vanadinsäure unterscheidet sich ferner dadurch von der Phosphorsäure, daß sie die Neigung hat, saure Salze zu bilden, welche sich bei der Phosphorsäure nicht bilden.“

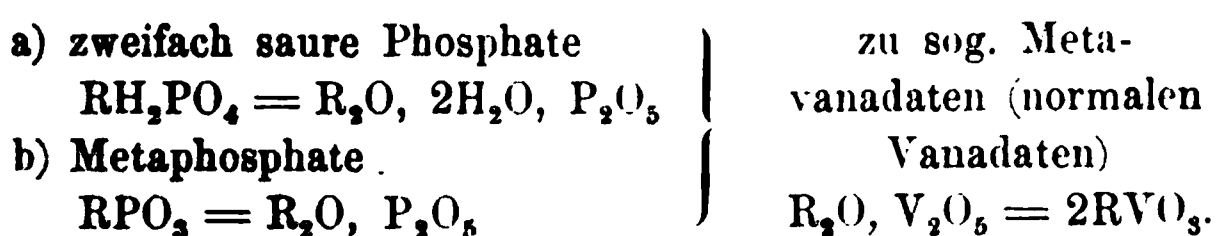
Nichtsdestoweniger müssen doch trotz dieser vielfachen Unterschiede innige Beziehungen zwischen Vanadaten und Phosphaten existieren, und die Isomorphie der dreibasischen Phosphate, die sich nicht nur auf die natürlichen, sondern auch auf die künstlichen Verbindungen, wie ROSCOE, RAMMELSBERG und BAKER¹ nachgewiesen haben, erstreckt, legt die Frage nahe, ob nicht, trotzdem bei den bisherigen Versuchen die oben erwähnten Verbindungen stets von konstanter Zusammensetzung erhalten würden, doch vielleicht in ihnen isomorphe Mischungen von Phosphaten und Vanadaten vorliegen. —

Die Isomorphie der Verbindungen R_3PO_4 und R_3VO_4 ist, wie erwähnt, nachgewiesen. Es war daher festzustellen, wie sich verhalten

1.



sowie 2.



¹ Lieb. Ann. 229, 286.

A. Versuche mit Natronsalzen.

I. Natriumpyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und Natrium-halbvandat $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$.

Werden äquimolekulare Mengen beider Körper zusammengebracht, so ergibt die farblose Lösung beim Stehen über Ätzkalk zunächst unverändertes Pyrophosphat, sodann ein Gemenge desselben mit Halbvandat,² schließlich, da sich die Kohlensäure in der Luft nicht ganz abhalten läßt, normales Vandat und eine Kohlenstoff enthaltende Mutterlauge.

II. 2 Mol. Einfach saures Phosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 (= 2\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5)$ und 1 Mol. Halbvandat $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$.

Aus der farblosen Lösung krystallisieren die angewendeten Verbindungen, dann wieder Gemenge beider und schließlich normales Vandat aus.

In dem Verhalten des Pyrophosphats und des einfach sauren Phosphats gegen Halbvandat zeigt sich also kein Unterschied, obgleich letzteres nach Roscoe ein Molekül Wasser fester gebunden enthält, also als $\text{Na}_2\text{HVO}_4 + 8.5\text{aq}$ betrachtet werden könnte, entstehen in keinem Falle isomorphe Mischungen oder Vanadiumphosphate.

III. Die Einwirkung von Natriummetaphosphat auf normales Vandat

führte zu wesentlich anderen Ergebnissen, die ausführlicher mitgeteilt seien:

Das normale Natriumvandat krystallisiert entweder wasserfrei (Roscoe) oder mit 2 Mol. Wasser (Norblad); beide Moleküle Wasser gehen aber bereits bei niedriger Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure fort. Dagegen liegt in der Konstitution eine Analogie mit dem metaphosphorsauren Natron NaPO_3 vor, welche ja auch dazu geführt hatte, den Namen „Metavandat“ für dieses Salz einzuführen.

¹ $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ verwandelt sich durch CO_2 in 2NaVO_3 und Na_2CO_3 .

² Zur Unterscheidung, ob ein Gemenge oder eine isomorphe Mischung vorlag, leitet man über die Krystalle vorteilhaft trockenes Salzsäuregas. Ein Teil derselben bleibt unverändert, während sich ein anderer rot oder rotbraun färbt — eine Folge der Bildung von saurem Vandat oder Vanadinsäure.

³ Vergl. Gmelin-Kraut, II, 2, 266.

Als eine Schmelze von 52 g Na_2CO_3 mit 91,2 g V_2O_5 ($\text{Na}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$) in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 102 g metaphosphorsaurem Natron versetzt wurde, machte sich hier schon äußerlich, im Gegensatz zu den Ergebnissen der oben geschilderten Versuche, das Eintreten einer Reaktion bemerkbar: die Lösung färbte sich gelb, bei weiterem Einengen gelbrot, ein Zeichen, daß eine Wechselersetzung zwischen Phosphat und Vanadat in dem Sinne stattgefunden haben mußte, daß saures Vanadat entstanden war — sämtliche sauren Vanadate sind ja gelb oder gelbrot gefärbt —, also das Phosphat dem Vanadat Basis entzogen haben mußte.

In der That schieden sich nach genügender Konzentration der Flüssigkeit über Schwefelsäure rothe Krystalle der Verbindung $5\text{Na}_2\text{O}, 8\text{V}_2\text{O}_5 + 39\text{aq}$ (ber. $28.40\text{H}_2\text{O}$; $12.55\text{Na}_2\text{O}, 59.05\text{V}_2\text{O}_5$) aus, ein bisher noch nicht beschriebenes $8/5$ -vanadinsaures Natron, welches nach der RAMMELSBURG'schen Einteilung als Doppelsalz von 2 Mol. normalen Vanadats mit 3 Mol. Divanadat aufgefaßt werden kann:

Es gaben:

0.4870 g Substanz	0.1373 g Glühverlust = 28.18 %	} 28.27 % H_2O
0.4229 g „	0.1199 g „ = 28.35 %	
0.4229 g „	0.1528 g Na_2SO_4 =	12.85 % Na_2O
0.5920 g „	verbrauchten	} 59.13 % V_2O_5
	19.14 ccm KMnO_4 = 59.14 %	
0.5188 g „	mit Quecksilberoxydulnitrat gefällt	
	0.3077 g V_2O_5 = 59.13 %	
		100.25

$$1 \text{ ccm } \text{KMnO}_4 = 0.0183 \text{ g } \text{V}_2\text{O}_5$$

Die hinterbleibende syrupöse Mutterlauge zeigte zwar intensiv gelbrote Färbung, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Nach dem Umsetzen mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorid bildeten sich rote, schief prismatische Säulen, die nach schnellem Abtrocknen mit Fließpapier — sie zeigten an der Luft Neigung zum Verwittern — die Zusammensetzung



hatten:

	Berechnet	Gefunden
$2\text{K}_2\text{O}$ 188	4.64	4.59
$8\text{Na}_2\text{O}$ 496	12.25	12.60
$15\text{V}_2\text{O}_5$ 2736	67.55	67.33
$35\text{H}_2\text{O}$ 630	15.55	15.48

Es lag also eine bisher nicht bekannte isomorphe Mischung der Anderthalbfach-Vanadate des Kaliums und Natriums vor.¹

Die zurückbleibende Mutterlauge enthält Orthophosphat.

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, daß normale Vanadat und Metaphosphat sich gegenseitig unter Bildung saurer Vanadate und neutraler oder basischer Orthophosphate umsetzen, daß also das abgespaltene Alkali das Metaphosphat in Orthophosphat verwandelt und somit keine Analogie in der chemischen Wirkung der Ausgangsprodukte vorliegt.

Als

IV. Die Einwirkung von zweifach saurem phosphorsaurem Natron auf normales Natriumvanadat

untersucht und zu diesem Zwecke die in Wasser gelöste Schmelze von 31.8 g Na_2CO_3 und 54.7 g V_2O_5 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$) mit der äquimolekularen Menge (82.8 g) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, in Wasser gelöst versetzt wurde, trat gleichfalls sofort Gelbfärbung ein.

Die Lösung wurde, gemäß den im vorigen Versuche gemachten Erfahrungen, sofort stark konzentriert und erstarrte nach dem Abkühlen zu einem von der Mutterlauge weder durch Absaugen, noch auf porösem Thon zu reinigenden Krystallbrei. Nach Wiederauflösung in Wasser wurde die ziemlich konzentrierte Lösung mit Kaliumchlorid umgesetzt, wobei sich ein rotes mikrokristallinisches Pulver ausschied, das nach dem Absaugen lufttrocken analysiert wurde.

Es lag in ihm eine isomorphe Mischung



vor :

		Berechnet	Gefunden
4K ₂ O	376	9.35	9.24
6Na ₂ O	372	9.24	9.23
15V ₂ O ₅	2736	67.99	67.85
30H ₂ O	540	13.42	13.68

¹ Die etwa hieraus zu ziehende, naheliegende Schlussfolgerung, daß anderthalbfach vanadinsaures Natron in der Mutterlauge vorhanden war, kann berechtigt sein, ist jedoch nicht mit Sicherheit aufzustellen, da die Arbeiten von v. HAUEB (*Ber. Wien. Akad.* **21**, 333; **26**, 156; **39**, 446), MANASSE (*Annal.* **240**, 2), RADAU (*Annal.* **251**, 144), und ROTHENBACH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1890, 305) gezeigt haben, daß beim Umsetzen von Alkalivanadaten mit den Salzen anderer Metalle nicht unter allen Umständen dieselben Sättigungsstufen, wie bei den Ausgangsprodukten, sich ergeben.

Um festzustellen, ob sich nicht in ähnlicher Weise, wie bei dem vorigen Versuch, bei geringerer Konzentration der Lösung ein saures Natriumvanadat allein erhalten lassen würde, wurde der Versuch mit einer Schmelze von 6.36 g Na_2CO_3 und 10.9 g V_2O_5 , sowie 16.56 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{aq}$ ($\text{NaVO}_3 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1:1$) wiederholt: Schon in der Kälte trat wieder eine Gelbrotfärbung ein, die beim Konzentrieren über Schwefelsäure intensiver wurde.

Nach hinlänglicher Konzentration schieden sich rote rhomboedrische Krystalle von siebenviertel-vanadinsaurem Natron:



aus.

		Berechnet	Gefunden
$4\text{Na}_2\text{O}$	248	11.71	11.82
$7\text{V}_2\text{O}_5$	1276.8	60.26	60.17
$33\text{H}_2\text{O}$	594	28.03	28.01

während aus der sirupös gewordenen Mutterlauge keine weiteren Produkte zu isolieren waren.

Die Ergebnisse dieses Versuches decken sich vollständig mit denen des vorigen: Gleichgültig also, ob Natriummetaphosphat oder zweifach saures orthophosphorsaures Natron mit normalem Natriumvanadat in äquimolekularen Mengen zusammengebracht werden, stets wird letzteres in saures Salz verwandelt, dessen Sättigungsstufe von Temperatur- und Konzentrations-Verhältnissen abhängt.

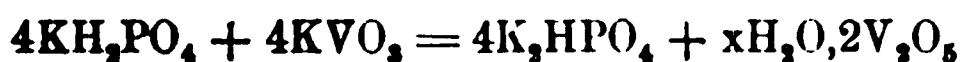
B. Versuche mit Kalisalzen.

Qualitativ durchgeführte Versuche mit Kaliumpyrophosphat und Kaliumhalbvanadat führten zu Resultaten, die sich vollständig mit den bei den entsprechenden Natronsalzen erhaltenen deckten, und wurde, da sich durch Schmelzen des zweifach sauren phosphorsauren Kaliums in Wasser lösliches Kaliummetaphosphat nicht erhalten läßt, das quantitative Studium des Reaktionsverlaufes auf die Umsetzung zwischen zweifach saurem phosphorsauren Kali und normalem Kaliumvanadat beschränkt. Diesem Teile der Untersuchung wurde eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar aus folgenden Gründen:

Vergegenwärtigt man sich die Umsetzung von zweifach saurem Phosphat und normalem Vanadat, so kann man sich vorstellen, daß, wie ja aus den beschriebenen Versuchsergebnissen hervorgeht, im Sinne der Gleichungen



oder



die mit der Bildung des sauren Vanadats beginnende Reaktion leicht auch bis zur Bildung löslichen Vanadinsäurehydrats, wenn man die noch nicht nachgewiesene Existenz eines solchen annehmen will, höchst saurer Vanadate fortschreitet.

Ganz gleichgültig, wie weit dieselbe gehen möge, doch in der Flüssigkeit Bedingungen vorhanden, die es uns scheinen lassen, daß sich die früher beschriebenen so komplexen Phosphorvanadate bilden, die ja, wie erwähnt, Phosphaten und Vanadinsäure, oder aus Phosphaten und Vanadinsäure in Anwesenheit kleiner Mengen von Säure entstehen können.

Da nun die früheren Untersuchungen ergeben haben, daß die Vanadiumphosphate wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht in krystalliner Form erhalten werden können, während von den Kaliverbindungen das Gegenteil gilt, war dies, wenn sich in der That Alkalivanadiumphosphate bilden, am ehesten bei der Einwirkung von KH_2PO_4 auf KVO_3 zu erwarten.

V. Einwirkung von zweifach saurem Kaliumphosphat auf normales Kaliumvanadat.

Qualitative Versuche ergaben, daß, wie bei den Natriumversuchen bei der Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3 Gelbfärbung eintritt, daß aber nicht nur wie dort saures Vanadat auskrystallisiert, sondern auch Luteo- und Purpureoverbindungen entstehen, deren Menge von dem Molekularverhältnis beider Salze zu einander in folgender Weise abhängt:

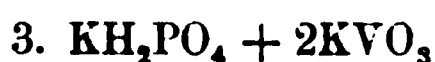
KH_2PO_4 1 ccm = 0,033 g Angew. ccm Mol.-Zahl		KVO_3 1 ccm = 0.045 g Angew. ccm Mol.-Zahl		Ergebnisse
Angew. ccm	Mol.-Zahl	Angew. ccm	Mol.-Zahl	
8.15	1	8.22	2	Rote Krystalle von saurem Vanadat. Kein Luteosalz.
8.96	$1\frac{1}{10}$	7.81	$1\frac{9}{10}$	Dasselbe in geringerer Ausbeute; wachsende Mengen von Purpureosalz. Wenig Vanadat. Größere Mengen Luteosalz.
9.78	$1\frac{2}{10}$	7.40	$1\frac{8}{10}$	
10.60	$1\frac{3}{10}$	6.99	$1\frac{7}{10}$	
11.41	$1\frac{4}{10}$	6.58	$1\frac{6}{10}$	
12.23	$1\frac{5}{10}$	6.17	$1\frac{5}{10}$	
13.04	$1\frac{6}{10}$	5.75	$1\frac{4}{10}$	Spuren von rotem Vanadat
13.86	$1\frac{7}{10}$	5.34	$1\frac{3}{10}$	Derselbe Befund.
14.67	$1\frac{8}{10}$	4.93	$1\frac{2}{10}$	— —
15.49	$1\frac{9}{10}$	4.52	$1\frac{1}{10}$	— — Die Menge des Luteosalzes nimmt ab
16.30	2	4.11	1	Luteosalz fast verschwunden wie vorher.

Aber auch die Art und Weise, wie dieselben zur Einwirkung aufeinander gebracht werden, ist auf das Resultat von Einfluss: Gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis Phosphat und Vanadat angewendet werden, erhält man beim Zusammenbringen in der Kälte gelbrote Lösungen, deren Färbung bei dem Verhältnis 2 Mol. Phosphat zu 1 Mol. Vanadat ihr Maximum erreicht. Erwärmt man die Lösungen, so werden sie erst gelb, dann vollständig farblos, um beim Abkühlen die ursprünglichen Färbungen wieder anzunehmen.

Hieraus ergibt sich, daß man unter folgenden Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten kommen muß:

Mengenverhältnis der aufeinander einwirkenden Körper:

Art der Einwirkung:



- a) Vermischen und Konzentration in der Kälte.
- b) Vermischen in der Kälte, Kochen, Krystallisation in der Kälte.
- c) Eindampfen der Lösungen in der Wärme.

A. Einwirkung von 2 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3 .

a. In der Kälte.

Eine kaltgesättigte Lösung von KVO_3 , mit einer ebensolchen von KH_2PO_4 gemischt, färbte sich zuerst rot, dann dunkelrotbraun und ließ sofort ein dunkelrotes krystallinisches Pulver fallen, welches im äußeren dem früher beschriebenen Purpureosalz $7\text{K}_2\text{O}, 12\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 + 26\text{aq}$ entsprach, aber, wie die V_2O_5 -Bestimmungen zeigten, nicht homogen war.

Bei weiterer Konzentration über Schwefelsäure schieden sich mehrfach Gemische desselben Körpers mit geringen Mengen der charakteristischen goldglänzenden Tafeln des von RAMMELSBERG beschriebenen zweifach sauren Vanadats aus, wobei die Färbung der Lösung stets heller wurde und schließlich in Gelb umschlug. Bei sehr starker Konzentration bildeten sich darauf Gemische von sehr geringen Mengen Luteosalz mit farblosen Krystallen von KH_2PO_4 aus, während eine ganz schwach gelblich gefärbte K_2HPO_4 enthaltende Mutterlauge zurückblieb.

b. Krystallisation in der Kälte nach vorhergehend Erwärmen.

Die Lösungen wurden, um das sofortige Auskrystallisieren schwer löslichen Purpureosalzes zu vermeiden, in starker dünnung in der Kälte miteinander vermischt und erwärmt, sich bald nach dem Erkalten in großer Menge tiefrotbraune, bis schwarz gefärbte rechteckige Täfelchen ausschieden, die von nun etwas heller gefärbten Mutterlauge abgesaugt und aufgetrocknet wurden. Dieselben zeigten folgende Zusammensetzung.

I. Anschufs.

13 K₂O, 22 V₂O₅, 2 P₂O₅ + 58 aq.

		Berechnet	Gefunden
13 K ₂ O	1222	18.62	18.84
22 V ₂ O ₅	4012,8	61.14	61.20
2 P ₂ O ₅	284	4.32	4.32
58 H ₂ O	1044	15.90	15.71

II. Anschufs.

15 K₂O, 25 V₂O₅, 2 P₂O₅ + 76 aq.

		Berechnet	Gefunden
15 K ₂ O	1410	18.49	18.54
25 V ₂ O ₅	4560	59.84	59.39
2 P ₂ O ₅	284	3.72	3.75
76 H ₂ O	1368	17.95	18.08

Nachdem sich darauf Purpureosalz¹ gemengt mit Spuren Vanadats und Luteosalzes ausgeschieden hatte, bildete sich ein gelbes Produkt von der Zusammensetzung

3K₂O, 2V₂O₅, 2P₂O₅ + 5aq

		Berechnet	Gefunden
3 K ₂ O	282	27.62	27.48
2 V ₂ O ₅	364.8	35.74	35.68
2 P ₂ O ₅	284	27.82	27.72
2 H ₂ O	90	8.82	9.12

während in der Mutterlauge überschüssiges KH₂PO₄ und Alkalientziehung entstandenes K₂HPO₄ verbleibt.

c. Eindampfen in der Wärme.

Hierbei wurden breiige, gelbbraun gefärbte Massen erhalten, deren Analyse zwecklos erschien, da eine Reinigung durchzuführen war.

¹ Trotz der von derjenigen der früher beschriebenen Verbindung weichenden Zusammensetzung wird die Bezeichnung „Purpureosalz“ für dunkelgefärbten Körper in Folgendem beibehalten.

B. Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3 .

a. In der Kälte.

Die konzentrierten Lösungen färbten sich beim Mischen hellrotgelb. Nach kurzem Stehen über Schwefelsäure schied sich eine größere Menge roten sauren Vanadats $3\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{aq}$,¹ dann ein Gemisch desselben mit äußerst geringen Mengen von Purpureosalz aus.

Aus der Mutterlauge krystallisierte dann ein Gemenge des roten, schon im vorigen Anschufs erhaltenen Vanadats und des goldgelben zweifach sauren Vanadates mit Purpureo- und Luteosalz aus, welch letzteres dann in seidenglänzenden gelben Krusten erhalten wurde. Dieselben hatten die Zusammensetzung

		$9\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{P}_2\text{O}_5 + 17\text{aq}$	
		Berechnet	Gefunden
9 K_2O	846	30.49	30.53
5 V_2O_5	912	32.88	32.97
5 P_2O_5	710	25.59	25.39
17 H_2O	306	11.03	11.11

Die schwach gelblich gefärbte Mutterlauge konnte nach dem Ausscheiden weißer Krystalle zur Syrupkonsistenz konzentriert werden, ohne Neigung zur Krystallisation zu zeigen.

b. Einwirkung in der Wärme.

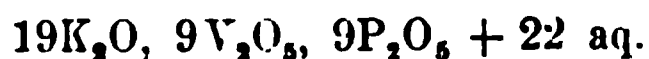
Die Lösung von 27.64 g KVO_3 und 27.20 g KH_2PO_4 wurde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich nach kurzem Stehen über Schwefelsäure Fünfdrittel-Vanadat und, damit gemengt, bei weitem größere Mengen von nicht zu reinigendem Purpureosalz, als im vorigen Versuch, ausschieden. Nach Bildung höchst geringer Mengen von Luteosalz entstanden krystallisierte weiße, mit Spuren des Fünfdrittel-Vanadates gänzlich durchsetzte Massen, worauf die fast rein gelb gefärbte Mutterlauge nach kurzer Zeit mehrere Anschüsse von krystallisierten weißen Produkten gab, um dann zu weißen, sternförmigen, neutral reagierenden Krystallaggregaten zu erstarren.

Die erst erhaltenen weißen Produkte wurden beim Benetzen mit Wasser sofort rot und lösten sich dann teilweise leicht mit rotgelber Farbe auf, während schwerer lösliche weiße Partikeln zurückblieben, die jedoch beim Erwärmen gleichfalls in Lösung gingen.

¹ Von RADAU (l. c.) beschrieben.

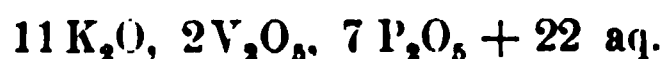
Analysergebnisse:

Anschufs I.



		Berechnet	Gefunden
19 K ₂ O	1786	35.01	35.18
9 V ₂ O ₅	1641.6	32.18	32.15
9 P ₂ O ₅	1278	25.05	25.06
22 H ₂ O	396	7.76	7.68

Anschufs II.



		Berechnet	Gefunden
11 K ₂ O	1034	37.08	36.93
2 V ₂ O ₅	364.8	13.08	12.74
7 P ₂ O ₅	894	35.64	36.14
22 H ₂ O	396	14.19	14.10

Anschufs III.



		Berechnet	Gefunden
22 K ₂ O	2068	37.34	37.43
7 V ₂ O ₅	1276.8	23.05	23.15
10 P ₂ O ₅	1420	25.64	25.41
43 H ₂ O	774	13.98	14.01

Diese weissen Produkte sind entschieden, was aus ihrem Verhalten gegen Wasser hervorgeht, als Gemenge anzusprechen:

Es verhalten sich in ihnen:

	K ₂ O	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	wie
1.	19	9	9	
2.	11	2	7	
3.	22	7	10	

was gedeutet werden kann als

1. $18\text{KVO}_3 + 2\text{K}_2\text{HPO}_4 + 16\text{KH}_2\text{PO}_4$
2. $4\text{KVO}_3 + 4\text{K}_2\text{HPO}_4 + 10\text{KH}_2\text{PO}_4$
3. $14\text{KVO}_3 + 10\text{K}_2\text{HPO}_4 + 10\text{KH}_2\text{PO}_4$

Mit zunehmender Konzentration der Mutterlauge hätte sich also den Anschüssen eine grössere Menge K₂HPO₄, welches sich, wie ja bereits wiederholt bewiesen in derselben befindet, beigemengt, und es würde der verbleibende Rest als Gemenge oder isomische Mischung der Ausgangsmaterialien darstellen.

Es wird später auf diese Körper zurückgekommen werden

c. Eindampfen von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3
in der Wärme.

11.00 g KH_2PO_4 und 11.24 g KVO_3 wurden gemischt und auf dem Wasserbade ohne Unterbrechung eingedampft.

Die in der Wärme farblose Lösung bedeckte sich erst bei sehr hoher Konzentration mit einer gelben Krystallhaut von Luteosalz, welches auch beim Abdampfen zur vollständigen Trocknis als einziges Produkt zurückblieb.

Eine Analyse erschien, da eine Reinigung infolge der Methode der Herstellung ausgeschlossen war, zwecklos, und es wurde daher das Verhalten der farblosen warmen konzentrierten Lösung, sowie dasjenige der erkalteten, wieder gelb gefärbten, gegen Reagentien festgestellt.

Die hellgelb gefärbte Lösung der trockenen Masse in wenig Wasser gab in der Wärme mit Alkohol einen starken Niederschlag von Luteosalz, in der Kälte, unter Rotfärbung der Lösung, saures Vanadat.

Baryumchlorid erzeugte in der erwärmten Lösung einen hellen weißgelben, in der Kälte einen dunklen gelbbraunen Niederschlag; Silbernitrat in der Wärme eine flockige gelbbraune Fällung, in der Kälte eine heller gefärbte, woraus deutlich hervorgeht, daß auch hier andere Körper als bei den vorigen Versuchen entstehen.

Ein Versuch, die konzentrierte warme Lösung mit Kaliumchlorid oder mit vanadinsaurem Kali umzusetzen, verlief resultatlos, doch sind bestimmte Anzeichen dafür vorhanden, daß man es hier mit einer einheitlichen Verbindung und keinem Gemenge zu thun hat:

Die Analyse des Rückstandes, welcher ja selbstverständlich die Mengen der Stoffe in dem angewendeten Verhältnisse ergeben mußte, konnte hierüber keine Anhaltspunkte geben.

Als aber in weiteren Versuchen die stark eingedampfte Lösung nach Ausscheidung einer großen Menge der gelben Verbindung auf dem Heißwassertrichter abgesaugt wurde und die sirupöse, in der Wärme farblose, beim Erkalten gelb, dann gelbbrot werdende Lösung analysiert wurde, ergab sich

in 100 ccm derselben	0.8065 g P_2O_5 ,
mit 201.5 ccm Thiosulfat	0.8995 g V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5).	

Hieraus ergibt sich das Verhältniß

$$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1.$$

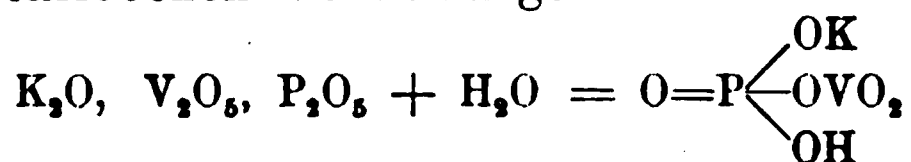
Liegt nun in dem gelben Rückstand ein Gemenge vor, so ist dieser Befund in der Mutterlauge nicht zu erklären, denn bei der

ungleichen Löslichkeit von KVO_3 und KH_2PO_4 müßten sich Phosphorsäure und Vanadinsäure anders verhalten, als in den ursprünglich zusammengebrachten Materialien, was nicht der Fall ist.

Die gelbe Masse scheint also eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung



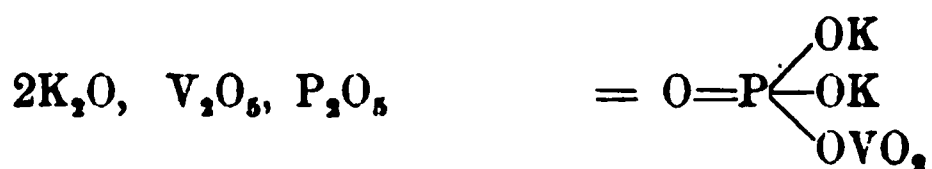
zu sein, was theoretisch nicht ohne Interesse wäre, da sie sich den früher beschriebenen Verbindungen



und



als



anschliefen würde.

0 Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 2 Mol. KVO_3 .

a. In der Kälte.

Hierbei entsteht fast nur saures Vanadat, Spuren von Purpureosalz, kein Luteosalz und eine weiße Krystallmasse



die sich wieder mit Wasser rotfärbt und betrachtet werden kann als Gemenge oder isomorphe Mischung von 4KVO_3 und KH_2PO_4 . In der stark alkalischen Mutterlauge hinterbleibt ein Gemenge von neutralem Vanadat und dreibasischem Phosphat.

b. Die Komponenten miteinander erwärmt und dann zur Krystallisation gestellt.

Beim Erwärmen verschwand wiederum die beim Zusammenbringen der Lösungen in der Kälte eintretende Rotfärbung, um beim Erkalten wieder aufzutreten.

Über Schwefelsäure wurde mehrmals ein Gemenge von etwas mehr Purpureosalz als beim vorigen Versuche mit zweifach saurem und dem Fünfdrittel-Vanadat, dann letzteres allein in größeren Mengen erhalten. Aus der Mutterlauge sonderten sich wieder weiße Krystallaggregate ab, während der verbleibende Rest derselben K_2HPO_4 und KVO_3 enthielt und keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Die weissen Krystallmassen zeigten beim Lösen in Wasser die oben beschriebenen Farbenveränderungen und hatten die Zusammensetzung



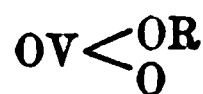
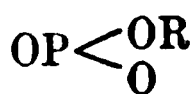
was sich deuten läßt als durch 4 Mol. K_2HPO_4 verunreinigtes Gemenge oder isomorphe Mischung von 17 Mol. KVO_3 und 4 Mol. HPO_4 .

c. Eindampfen von 2 Mol. KVO_3 mit 1 Mol. KH_2PO_4
in der Wärme

zu einem schmierigen gelbweissen Krystallbrei, dessen Analyse zu dem Resultat führen konnte.

Die Ergebnisse der im Vorstehenden geschilderten Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß Dialkaliphosphate und Pyrophosphate auf Halbvanadate (Pyrovanadate) weder einwirken noch mit isomorphe Mischungen zu geben scheinen.

Ganz anders verhalten sich Monoalkaliphosphate und Metaphosphate einer-, normale Vanadate (Metavanadate) andererseits: gleich die Konstitution der drei Körper, vom Wassergehalt abgesehen, die gleiche ist:



Umwandeln diese sich gegenseitig um, und zwar, unabhängig davon, ob saures Orthophosphat oder Metaphosphat vorliegt, in ganz gleicher Weise.

Bei den Natronverbindungen verläuft diese Umsetzung derart, daß saures Vanadat gebildet wird, dessen Sättigungsstufe von Temperatur und Konzentration abhängt.

Auch die bei Anwendung der Kaliverbindungen gleichfalls eintretende Bildung von sauren Vanadaten läßt keinen Zweifel darüber bestehen, daß hier die Reaktion in derselben Weise verläuft; hier entstehen jedoch auch Körper, die ausser Basis beide Säuren enthalten.

Die Natur derselben hängt offenbar von der Menge der aufeinander einwirkenden Stoffe und von der Art der Einwirkung ab:

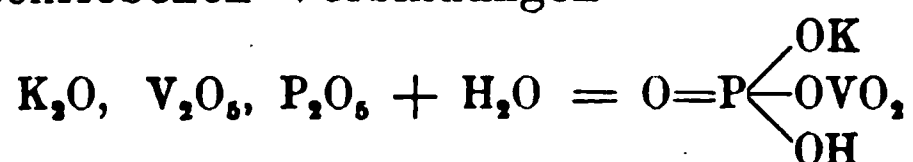
Bei Anwendung eines Ueberschusses von Phosphat entsteht in erster Linie, gleichgültig ob die Konzentration der Lösung von Anfang an in der Kälte oder nach vorangegangenen Erwärmen erfolgt,

ungleichen Löslichkeit von KVO_3 und KH_2PO_4 müßten sich Phosphorsäure und Vanadinsäure anders verhalten, als in den ursprünglich zusammengebrachten Materialien, was nicht der Fall ist.

Die gelbe Masse scheint also eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung



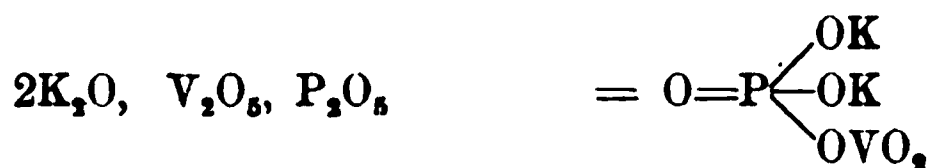
zu sein, was theoretisch nicht ohne Interesse wäre, da sie sich den früher beschriebenen Verbindungen



und



als



anschliefen würde.

O Einwirkung von 1 Mol. KH_2PO_4 auf 2 Mol. KVO_3 .

a. In der Kälte.

Hierbei entsteht fast nur saures Vanadat, Spuren von Purpureosalz, kein Luteosalz und eine weiße Krystallmasse



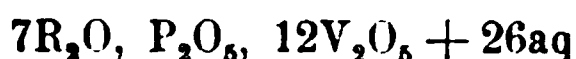
die sich wieder mit Wasser rotfärbt und betrachtet werden kann als Gemenge oder isomorphe Mischung von 4KVO_3 und KH_2PO_4 . In der stark alkalischen Mutterlauge hinterbleibt ein Gemenge von neutralem Vanadat und dreibasischem Phosphat.

b. Die Komponenten miteinander erwärmt und dann zur Krystallisation gestellt.

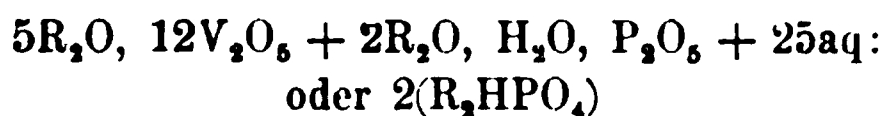
Beim Erwärmen verschwand wiederum die beim Zusammenbringen der Lösungen in der Kälte eintretende Rotfärbung, um beim Erkalten wieder aufzutreten.

Über Schwefelsäure wurde mehrmals ein Gemenge von etwas mehr Purpureosalz als beim vorigen Versuche mit zweifach saurem und dem Fünfdrittel-Vanadat, dann letzteres allein in größeren Mengen erhalten. Aus der Mutterlauge sonderten sich wieder weiße Krystallaggregate ab, während der verbleibende Rest derselben K_2HPO_4 und KVO_3 enthielt und keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

entstanden! Die nach der Formel



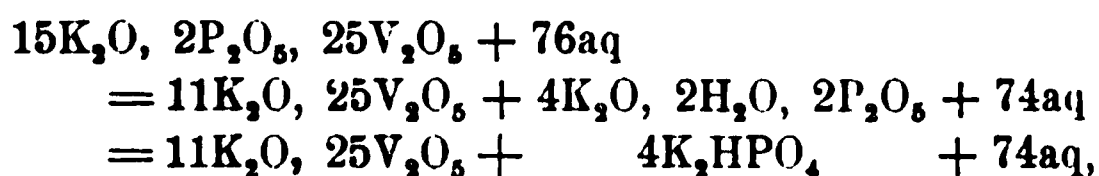
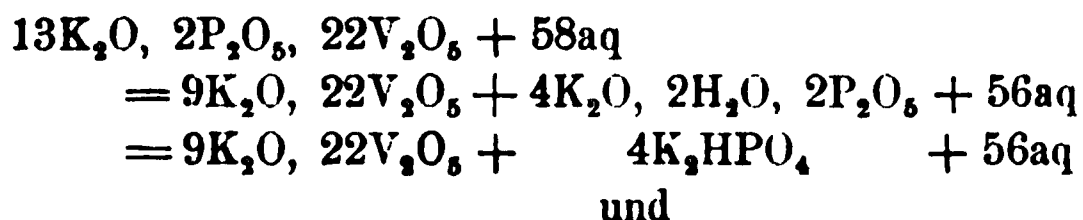
zusammengesetzten Verbindungen wurden nun, wie eingangs erwähnt, nicht als Salze einer 7-basischen, nicht isolierbaren komplexen Phosphorvanadinsäure $7H_2O, P_2O_5, 12V_2O_5$, sondern als Doppelsalze



[$2\frac{2}{5}$ -Vanadat und einfach saures Phosphat]

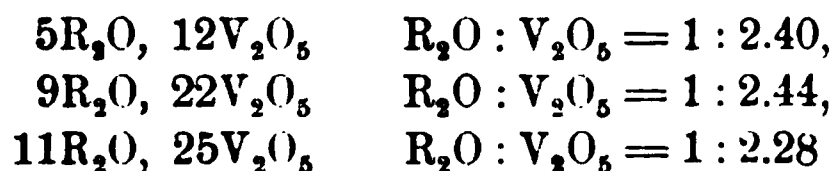
betrachtet.

Die Formeln der jetzt erhaltenen Verbindungen würden, wenn es sich hier um Salze komplexer Säuren handelte, wieder die Annahme zweier neuer, verschieden zusammengesetzter, nicht isolierbarer Phosphorvanadinsäuren zur Folge haben, wofür gar keine Stützen vorliegen: Sie lassen sich nun zwar ebenfalls, wie folgt, zerlegen



was zu deren Auffassung als Doppelsalze von unbekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure mit Phosphaten führen würde; aber es ist aus mehr als einem Grunde¹ äußerst zweifelhaft, daß die früher ausgesprochene Ansicht sich auf diese Körper übertragen und überhaupt aufrecht erhalten läßt. —

Es scheint nun allerdings mehr als Zufall zu sein, daß, wenn man die Teilung der Formeln in dem angegebenen Sinne durchführt, in dem dabei als saures Vanadat auftretenden Teil das Verhältnis von Basis zu Säure sich fast immer genau gleich stellt, denn es ist in

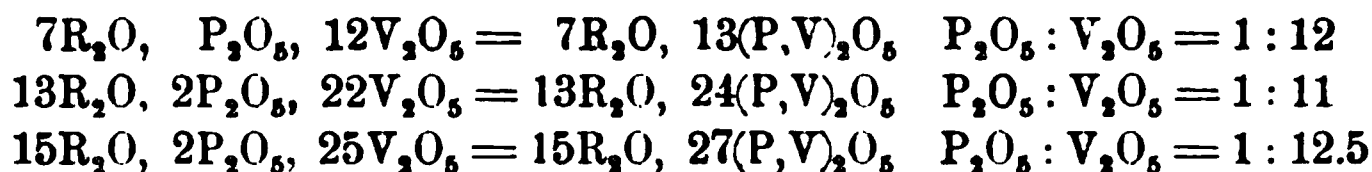


was zu der Auffassung führen kann, daß man es in den Purpureo-verbindungen mit isomorphen Mischungen von Fünfzwölftel-Vanadaten und einfach sauren Phosphaten zu thun habe, aber es ergeben sich

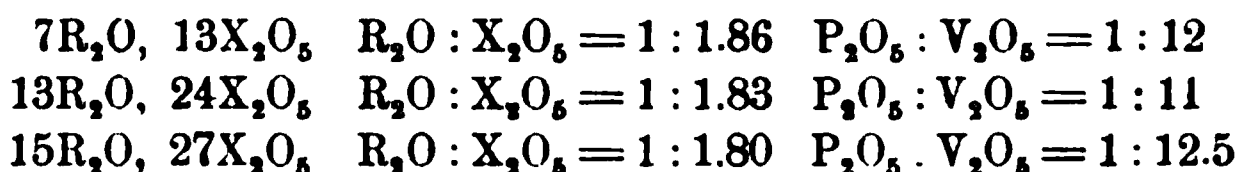
¹ Hervorgehoben sei nur, daß ja auch die Natur der sauren Vanadate an sich noch rätselhaft erscheint, und daß der unsichere Begriff von Molekülverbindungen möglichst bei der Erklärung zu vermeiden ist.

noch einfachere Beziehungen, wenn man von der Annahme ausgeht, daß in ihnen lediglich saure Vanadate vorliegen, in denen ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten wird:

Dann stellen sich die Körper dar als



und deren nahe Beziehung zu einander kommt wieder zum Ausdruck, wenn man das Verhältnis von Basis zu X_2O_5 berechnet, da es ist in



Die sämtlichen Verbindungen entsprechen dann sehr nahe $9/5$ -Vanadaten, und deren Auffassung als isomorphe Mischung wird noch dadurch unterstützt, daß bisweilen der Vanadinsäuregehalt konstant wechselt und die Krystalllamellen unter dem Mikroskop verschiedene Farbenabstufungen zeigen.

Auch in den natürlich vorkommenden Vanadaten ist stets, wie in den hier vorliegenden Verbindungen, sehr wenig Phosphorperoxyd auf viel Vanadinsäure vorhanden: So verhält sich im Eusynchrit $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 0.44 : 1.6 : 26.5$, also $(As, P)_2O_5 : V_2O_5 = 2.04 : 26.5 = 1 : 13$; im Vanadinit² ist $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 13$; im Cuprodescloizit³ $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1 : 100$.

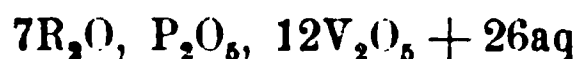
Bei der rätselhaften Natur der sauren Vanadate — nur von Fock rührt⁴ ein Versuch her, dieselben unter Hereinziehung von Wasser in die Formel als isomorphe Mischungen normaler Vanadate mit freier Säure zu erklären — und bei dem hohen Molekulargewicht der betreffenden Körper, welches zur Folge hat, daß kleine Differenzen in den Analysenergebnissen zu großen Unterschieden in den Formeln führen, erscheint es zur Zeit wohl nicht statthaft, aus den wenigen erhaltenen Resultaten allgemeine, allerdings ziemlich nahe liegende Schlussfolgerungen zu ziehen, aber es war zu versuchen, ob es nicht gelänge, Purpureverbindungen darzustellen, die sich von bekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure, in denen ein Teil der letzteren durch Phosphorsäure vertreten erscheint, ableiten.

¹ RAMMELSBERG, *Mineralchemie* 290. — ² Ibid. 292.

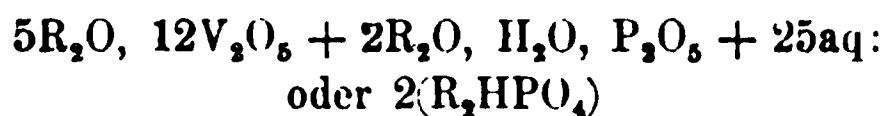
³ RAMMELSBERG, *Ber. Berl. Akad.* 1883. 1215.

⁴ *Zeitschr. f. Kryst. etc.* 17, 1.

entstanden! Die nach der Formel



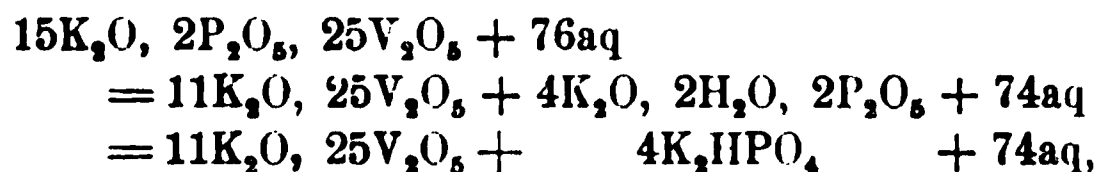
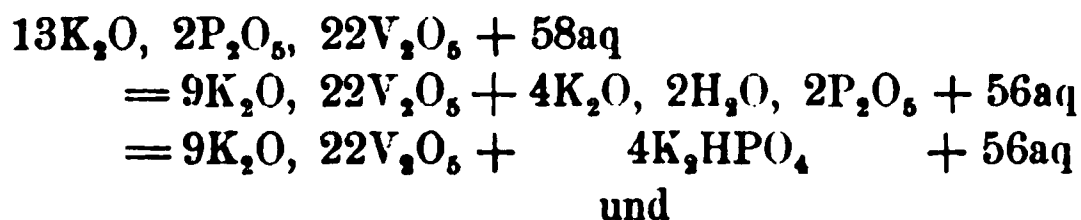
zusammengesetzten Verbindungen wurden nun, wie eingangs erwähnt, nicht als Salze einer 7-basischen, nicht isolierbaren komplexen Phosphorvanadinsäure $7H_2O, P_2O_5, 12V_2O_5$, sondern als Doppelsalze



[$2^{2/5}$ -Vanadat und einfach saures Phosphat]

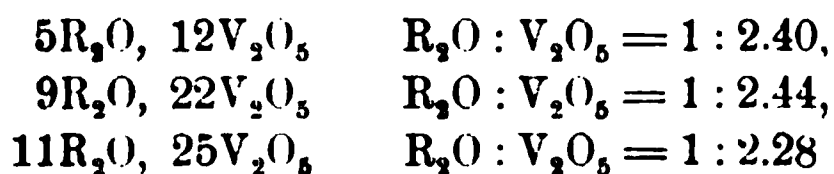
betrachtet.

Die Formeln der jetzt erhaltenen Verbindungen würden, wenn es sich hier um Salze komplexer Säuren handelte, wieder die Annahme zweier neuer, verschieden zusammengesetzter, nicht isolierbarer Phosphorvanadinsäuren zur Folge haben, wofür gar keine Stützen vorliegen: Sie lassen sich nun zwar ebenfalls, wie folgt, zerlegen



was zu deren Auffassung als Doppelsalze von unbekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure mit Phosphaten führen würde; aber es ist aus mehr als einem Grunde¹ äußerst zweifelhaft, daß die früher ausgesprochene Ansicht sich auf diese Körper übertragen und überhaupt aufrecht erhalten läßt. —

Es scheint nun allerdings mehr als Zufall zu sein, daß, wenn man die Teilung der Formeln in dem angegebenen Sinne durchführt, in dem dabei als saures Vanadat auftretenden Teil das Verhältnis von Basis zu Säure sich fast immer genau gleich stellt, denn es ist in

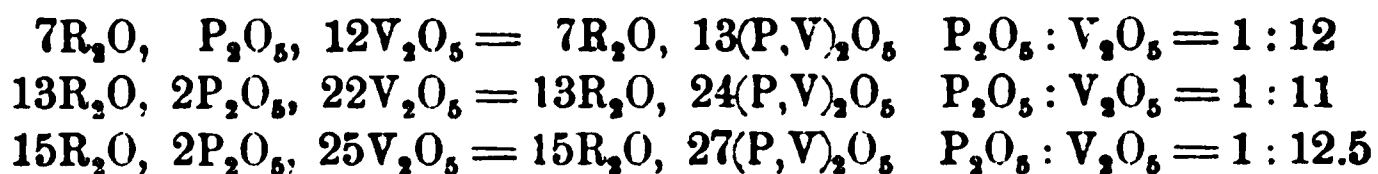


was zu der Auffassung führen kann, daß man es in den Purpureo-verbindungen mit isomorphen Mischungen von Fünfwölfte-Vanadaten und einfach sauren Phosphaten zu thun habe, aber es ergeben sich

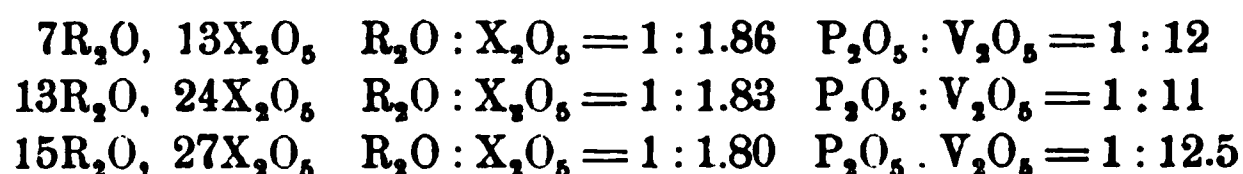
¹ Hervorgehoben sei nur, daß ja auch die Natur der sauren Vanadate an sich noch rätselhaft erscheint, und daß der unsichere Begriff von Molekülverbindungen möglichst bei der Erklärung zu vermeiden ist.

noch einfachere Beziehungen, wenn man von der Annahme ausgeht — daß in ihnen lediglich saure Vanadate vorliegen, in denen ein Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten wird:

Dann stellen sich die Körper dar als



und deren nahe Beziehung zu einander kommt wieder zum Ausdruck, wenn man das Verhältniß von Basis zu X_2O_5 berechnet, denn es ist in



Die sämtlichen Verbindungen entsprechen dann sehr nahe $9/5$ -Vanadaten, und deren Auffassung als isomorphe Mischung wird noch dadurch unterstützt, daß bisweilen der Vanadinsäuregehalt konstant wechselt und die Krystalllamellen unter dem Mikroskop verschiedene Farbenabstufungen zeigen.

Auch in den natürlich vorkommenden Vanadaten ist stets, wie in den hier vorliegenden Verbindungen, sehr wenig Phosphorpentoxyd auf viel Vanadinsäure vorhanden: So verhält sich im Eusynchit¹ $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 0.44 : 1.6 : 26.5$, also $(As, P)_2O_5 : V_2O_5 = 2.04 : 26.5 = 1 : 13$; im Vanadinit² ist $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 15$, im Cuprodescloizit³ $As_2O_5 : P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1 : 100$.

Bei der rätselhaften Natur der sauren Vanadate — nur von Fock rührt⁴ ein Versuch her, dieselben unter Hereinziehung des Wassers in die Formel als isomorphe Mischungen normaler Vanadate mit freier Säure zu erklären — und bei dem hohen Molekulargewicht der betreffenden Körper, welches zur Folge hat, daß kleine Differenzen in den Analysenergebnissen zu großen Unterschieden in den Formeln führen, erscheint es zur Zeit wohl nicht statthaft, aus den wenigen erhaltenen Resultaten allgemeine, allerdings ziemlich naheliegende Schlussfolgerungen zu ziehen, aber es war zu versuchen, ob es nicht gelänge, Purpureoverbindungen darzustellen, die sich von bekannten Sättigungsstufen der Vanadinsäure, in denen ein Teil der letzteren durch Phosphorsäure vertreten erscheint, ableiten.

¹ RAMMELSBERG, *Mineralchemie* 290. — ² Ibid. 292.

³ RAMMELSBERG, *Ber. Berl. Akad.* 1883. 1215.

⁴ *Zeitschr. f. Kryst. etc.* 17, 1.

Das erhebliche Plus der Analyse ist durch die Anwesenheit von Salpetersäure zu erklären.¹ Dieselbe bedingt einmal bei der Bestimmung der Vanadinsäure durch Destillation, infolge von Chlor-entwicklung, daß der Gehalt an Vanadinsäure zu hoch gefunden wird, sodann bei der Wasserbestimmung, infolge möglicher Ver-üchtigung, gleichfalls ein zu hohes Resultat.

Es wurde ferner gefunden in

Fraktion II: 71.04, 67.60, 72.69, 76.35, 73.92, 75.20% V_2O_5 ,
 „ III: 65.42, 67.93, 68.82, 69.03% V_2O_5 ,²

Resultate, die erkennen lassen, daß auch hier keine einheitlichen Verbindungen vorliegen. Es scheint durchaus die Annahme gerechtfertigt, daß die Salpetersäure nicht nur accessorisch vorhanden ist: bei der Stellung von N_2O_5 , V_2O_5 und P_2O_5 im periodischen System können hier möglicherweise Mischungen von Salzen derselben vorgehen, deren Aufklärung, wenn überhaupt möglich, mit nicht zu unterschätzenden Schwierigkeiten verbunden sein wird.

III. Umkrystallisationsversuch bisher erhaltener Purpureverbindungen.

Demnächst wurde versucht, durch Umkrystallisieren sämtlicher in den Versuchen erhaltenen Purpureverbindungen zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen. Es wurde eine siedend heiße, gesättigte Lösung derselben hergestellt, von dem nicht gelösten Teil schnell filtriert und beim Erkalten der Mutterlauge wurden zwei Anschüsse erhalten; die Analyse erwies deren Identität.

Anschuß I.

Es gaben:

				Mittel
0.7413 g Substanz	0.2391 g K_2SO_4	= 17.42 % K_2O	}	17.40
0.3391 g „	0.1092 g „	= 17.39 % „		
0.8857 g „	0.0489 g $Mg_3P_2O_7$	= 3.53 % P_2O_5	}	3.59
1.3149 g „	0.0753 g „	= 3.66 % „		
0.3160 g „	0.0602 g Glühverlust	= 19.05 % H_2O	}	19.01
0.3124 g „	0.0592 g „	= 18.95 % „		
0.1376 g „	0.0262 g „	= 19.04 % „		

¹ Ihre Gegenwart wurde erkannt durch Ausfällen der wässerigen Lösung als Barythydrat, Abfiltrieren des gefällten phosphorsäuren und vanadinsäuren Baryts, Abscheidung des überschüssigen Baryums im Filtrat durch Kohlensäure und Prüfung des Filtrats vom Baryumkarbonat mit Diphenylamin oder Eisensulfid. Eine direkte Prüfung auf Salpetersäure mit den genannten Reagentien ist nicht durchführbar, weil auch Vanadinsäure mit Diphenylamin reagiert und Peroxydulsalze von ihr oxydiert werden.

² Die Salpetersäure als Vanadinsäure mit berechnet.

Es brauchten

0.2964 g Substanz	35.91 ccm Thiosulfat	= 59.93 % V_2O_5	} 59.95
0.2285 g " "	27.70 ccm " "	= 59.96 % " "	
(1 ccm = 0.0050 g V_2O_5).			99.95.

Anschufs II.

Es verbrauchten

0.2476 g Substanz	30.10 ccm Thiosulfat	= 60.14 % V_2O_5
0.3841 g " "	46.71 ccm " "	= 60.16 % " "
(1 ccm = 0.0049 g V_2O_5).		

Hieraus berechnet sich für

22K ₂ O, 39V ₂ O ₅ , 3P ₂ O ₅ + 125 aq:				
		Berechnet	Gefunden	Differenz
22K ₂ O	2068	17.44	17.40	0.04
39V ₂ O ₅	7113.6	59.99	59.95	0.04
3P ₂ O ₅	426	3.59	3.59	0.00
125H ₂ O	2250	18.97	19.01	0.04.

Hier verhält sich $K_2O : X_2O_5 = 1 : 1.9$, also sehr annähernd sowohl wie $1 : 1.8$, gleich den vorigen Versuchen, als auch wie 1 gleich dem bekannten Divanadat, und $V_2O_5 : P_2O_5 = 1 : 13$.

IV. Darstellung von Purpureosalz durch Einwirkung von Kaliumphosphat auf saures Vanadat.

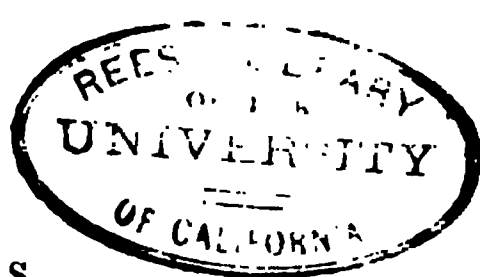
Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Purpurverbindungen, deren Formel, wie gezeigt, so zerlegt werden konnte, daß ein Teil fast genau einem Neunfünftel-Vanadat entspricht, war derartig entstanden, daß dem angewendeten normalen Vanadat das saure Phosphat zunächst Basis entzogen wurde, also etwa $9(R_2O, V_2O_5) - 4R_2O : 5R_2O, 9V_2O_5$ entstand.

Eine bessere Ausbeute derartiger Körper mußte erhalten werden, wenn man von Anfang an das Phosphat auf ein saures Vanadat wirken ließ. Hierzu wurde das nach RADAUS Angaben hergestellte fünftelvanadinsäure Kalium angewendet, welches sich gemäß Gleichung



verwandeln mußte.

Die kaltgesättigte Lösung von ca. 30 g Vanadat wurde etwa 5 g KH_2PO_4 einige Minuten lang gekocht, wobei sie schwarzrot färbte. Nach allmählichem Abkühlen wurde jedoch eine kleine Menge gut krystallisierten, reinen Purpureosalzes erhalten, darauf nur durch Luteosalz verunreinigte Produkte.



Analyse des I. Produkts.

Es gaben:

0.3485 g Substanz 0.1226 g K_2SO_4 = 19.02% K_2O
 0.1090 g „ 0.0144 g Glühverlust = 13.21% H_2O

Es verbrauchten:

0.1821 g Substanz 23.35 ccm Thiosulfat = 64.11% V_2O_5
 (1 ccm = 0.0050 g V_2O_5)
 P_2O_5 als Differenz = 3.66% P_2O_5
 100.00

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung

16 K_2O , 27 V_2O_5 , 2 P_2O_5 + 57 aq.

		Berechnet	Gefunden
16 K_2O	1504	19.43	19.02
27 V_2O_5	4924.8	63.64	64.11
2 P_2O_5	284	3.67	3.66
57 H_2O	1026	13.26	13.21
also $R_2O : X_2O_5 = 1 : 1.81$ ($P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 13.5$).			

Bei einem zweiten Versuch wurde ganz ebenso gearbeitet, nur die ganze Operation auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen und soweit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung gleich krystallinisch erstarrte.

Es wurden zwei Anschüsse erhalten.

I. Anschufs.

Es gaben:

0.3557 g Substanz 0.1127 g K_2SO_4 = 17.12% K_2O 17.12
 0.6853 g „ 0.0466 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.35% P_2O_5 4.35
 0.2374 g „ 0.0438 g Glühverlust = 18.45% H_2O } 18.22
 0.2212 g „ 0.0398 g „ = 17.99% „ }

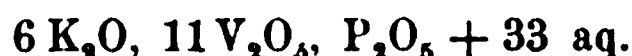
Es verbrauchten:

0.1971 g Substanz 26.21 ccm Thiosulfat = 60.41% V_2O_5 }
 0.1731 g „ 23.07 ccm „ = 60.54% „ } 60.52
 0.0995 g „ 13.30 ccm „ = 60.69% „ }
 0.0883 g „ 11.76 ccm „ = 60.46% „ }
 (1 ccm = 0.0045 g V_2O_5) 100.21

Es verhalten sich.

$K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O$
 = 1.820 : 3.310 : 0.306 : 10.130 oder
 5.95 : 10.82 : 1 : 33.10.

Der Körper hat also die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	Differenz
6 K ₂ O	17.06	17.12	0.06
11 V ₂ O ₅	60.68	60.52	0.16
P ₂ O ₅	4.29	4.35	0.06
33 H ₂ O	17.96	18.22	0.26

II. Anschufs.

Es gaben:

0.6021 g Substanz	0.1938 g K ₂ SO ₄	=	17.38% K ₂ O
0.6021 g „	0.0344 g Mg ₂ P ₂ O ₇	=	3.65% P ₂ O ₅
0.1975 g „	0.0348 g Glühverlust	=	17.62% H ₂ O

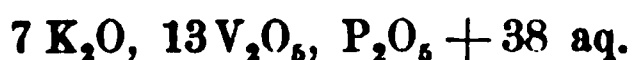
Es verbrauchten:

0.1690 g Substanz	22.88 ccm Thiosulfat	= 61.46	} 61.39% V ₂ O ₅
0.1779 g „	24.03 ccm „	= 61.32	
(1 ccm = 0.0045 g V ₂ O ₅)			100.04

Es verhalten sich also:

$$\begin{aligned} & \text{K}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} \\ & = 1.85 : 3.37 : 0.257 : 9.79 \text{ oder} \\ & 7.10 : 13.11 : 1 : 38.09. \end{aligned}$$

Berechnet für:



	Berechnet	Gefunden	Differenz
7 K ₂ O	17.07	17.38	0.31
11 V ₂ O ₅	61.51	61.39	0.12
P ₂ O ₅	3.68	3.65	0.03
38 aq	17.74	17.62	0.12

Hiermit war nun in der That das gesteckte Ziel erreicht:

Es ist in Anschufs I:

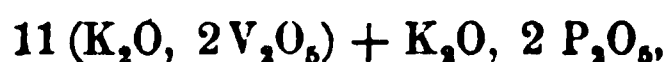
$$\text{K}_2\text{O} : \text{X}_2\text{O}_5 = 6 : 12 = 1 : 2 \text{ und } \text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 11,$$

in Anschufs II:

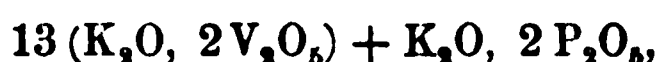
$$\text{K}_2\text{O} : \text{X}_2\text{O}_5 = 7 : 14 = 1 : 2 \text{ und } \text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 13.$$

Es stellt sich also dar:

Anschufs I als:



und Anschufs II als:



d. h. beide als das bekannte Divanadat des Kaliums, in dem Teil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten

Es ist somit in der That möglich, Purpureverbindungen zu halten, die, nicht wie die früher beschriebenen, als unbekannte, sonder

bekannte Sättigungsstufe der Vanadinsäure erscheinen, in der ein Teil derselben isomorph durch Phosphorpentoxyd vertreten wird.

Sie leiten sich von einem Divanadat des Kaliums ab, und ebenso könnte man nun auch die Luteoverbindung K_2O, V_2O_5, P_2O_5 als Divanadat betrachten, in dem genau die Hälfte der Vanadinsäure durch dasselbe ersetzt ist, also als Mittelglied in der Reihe $K_2O, (V, P)_2O_5$ zwischen noch nicht dargestellten sehr vanadinsäurearmen und beschriebenen vanadinsäurereichen Verbindungen, den pureokörpern!

Gegen diese Annahme spricht aber die bei dieser — und auch der analogen Arsenverbindung — stets beobachtete Konstanz des Verhältnisses $V_2O_5 : P_2O_5$.

Wohl ist es möglich, daß trotz dessen in den Luteoverbindungen immer $R_2O, 2(V, P)_2O_5$ zu erblicken sind! Die Verhältnisse würden nun — worauf mich Herr Prof. ARZRUNI freundlichst aufmerksam machte — genau so liegen, wie in zwei anderen bekannten Fällen:

Ca und Ba vertreten sich meist isomorph: Als Karbonate bilden sie den Alstonit, in welchem sie in wechselnden Mengen vorkommen; daneben bilden sie aber auch den Barytocalcit von der konstanten Zusammensetzung $CaBa(CO_3)_2$.¹ Des weiteren hat K. von ZEDER geschildert, daß Salze von Kupfer- und Zinksulfat von konstanter Zusammensetzung existieren, obgleich auch Mischungen aus beiden Vitriolen (mit 7 Mol. H_2O) mit Leichtigkeit zu Stande kommen. —

Andererseits kann man sich vielleicht vorstellen, daß zu einer isomorphen Vertretung ein gewisses Übermaß des einen Säureoxydrids gehört: Überwiegt die Menge der Vanadinsäure, so kann eine geringe Menge Phosphorsäure — ganz ebenso wie in den natürlichen Vanadaten — in isomorpher Vertretung in die Verbindung eingehen. Ist dies nicht der Fall, so fungiert die Vanadinsäure gegenüber der Phosphorsäure als Basis. Es entstehen die Luteoverbindungen, in denen der chemische Gegensatz beider Säureoxydride zum Ausdruck kommt. —

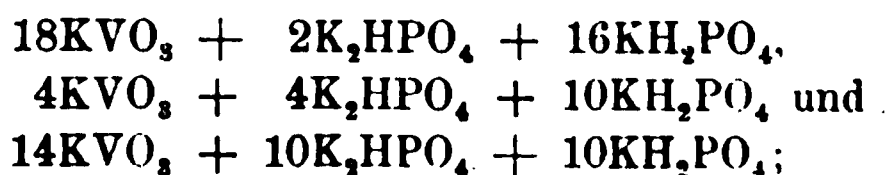
Weitere in Angriff genommene Untersuchungen, die sich auch der krystallographischen Seite der Sache beschäftigen sollen, werden vielleicht zur Aufklärung der hier berührten Fragen beitragen. Es steht vor allen Dingen zu hoffen, daß die in Angriff

¹ Weitere Beispiele aus der Ca-, Sr-, Ba-, Pb-Gruppe s. ARZRUNI, „*Phys. Chemie der Krystalle*“ S. 328.

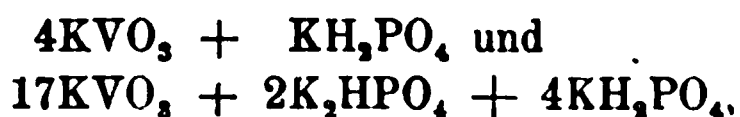
genommene, leichter durchzuführende Untersuchung der Ammoniumverbindungen zu definitiven Ergebnissen führen wird.

B. Weiße Verbindungen.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3 bildeten sich neben anderen Produkten, welche ihre Entstehung basisentziehenden Wirkung des sauren Phosphats verdanken, weiße krystallinische Massen:



bei Anwendung von 1 Mol. KH_2PO_4 und 2 Mol. KVO_3 ebenfalls gefärbte:



welche zum Teil, wie bereits im experimentellen Teile angegeben, als durch K_2HPO_4 verunreinigte Gemenge oder isomorphe Mischung von KVO_3 mit KH_2PO_4 betrachtet werden können.

Behandelt man dieselben mit Salzsäuregas, so färben sie sich gleichmäßig gelb bis gelbbraun (mit steigendem Vanadinsäuregehalt nimmt die Färbung an Intensität zu). Das verunreinigende K_2HPO_4 scheint also von den Krystalllamellen eingeschlossen zu sein, und die Annahme, daß in der That keine Gemenge vorliegen, scheint nicht unberechtigt.

Fasst man deren Entstehung ins Auge, so fällt auf, daß aus Lösungen, welche KH_2PO_4 und KVO_3 enthalten, einmal gefärbte Umsetzungsprodukte beider entstehen, aus den verbleibenden Mutterlaugen dann jedoch weiße, ev. isomorphe Mischungen der unveränderten Ausgangsprodukte, welcher scheinbarer Widerspruch jedoch durch folgende Betrachtung sofort erklärt wird:

In dem Maße, als bei der Einwirkung von KH_2PO_4 auf KVO_3 die Umsetzung unter Bildung sauren Vanadats fortschreitet, wächst die Menge von K_2HPO_4 , eines Körpers, der bekanntlich schwer krystallisiert zu erhalten ist. Sobald nun ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Lösung eingetreten ist, verhindert die Anwesenheit des K_2HPO_4 oder, was dasselbe sagen will, das in demselben meiste als in KH_2PO_4 enthaltene KOH die weitere Bildung sauren Vanadats d. h. die Umsetzung der Ausgangsprodukte, und bewirkt, daß dieselben zusammen auskrystallisieren.

Bei Abwesenheit von überschüssiger Basis müssen sich natürlich die in den weißen Körpern enthaltenen einzelnen Bestandteile

Vanadat und Phosphat, wieder umsetzen. Daher lösen sie sich, wie hervorgehoben, mit gelbroter Farbe in Wasser und geben nun beim Eindampfen wieder saure Vanadate, bis nach Bildung der genügenden Menge K_2HPO_4 der Gleichgewichtszustand wieder eingetreten ist und farbloses Salz entsteht.

Läßt man dagegen auf die gefärbte Lösung eines sauren Vanadats K_2HPO_4 einwirken, so verändert sich die Intensität der Färbung, um beim Kochen ganz zu verschwinden und nach dem Erkalten überhaupt nicht mehr aufzutreten.

Hieraus ergibt sich, daß, falls KVO_3 und KH_2PO_4 bei Gegenwart überschüssigen Kalis eingedampft werden, überhaupt nur weiße Verbindungen entstehen können.

Der folgende Versuch bestätigt die Richtigkeit obiger Ansichten: 21.35 g KVO_3 und 21.01 g KH_2PO_4 wurden gelöst und die auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung mit so viel Kalilauge versetzt, daß sie auch beim Erkalten farblos blieb, bezw. nur die ganz schwach gelbe Färbung der normalen Vanadate zeigte.

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure bildeten sich sehr kleine primatische Krystalle, deren Analyse folgendes Ergebnis hatte.

Es gaben:

1.4279 g Substanz	0.8899 g	K_2SO_4	= 33.66 % K_2O
1.6488 g	"	0.3221 g $Mg_2P_2O_7$	= 12.49 % P_2O_5
0.8842 g	"	0.0440 g Glühverlust	= 4.97 % H_2O .

Es verbrauchten

0.2726 g Substanz	31.05 ccm Thiosulfat	= 48.72 % V_2O_5
(1 ccm = 0.0045 g V_2O_5)		99.84

Daraus berechnete sich das Verhältnis:

$$\begin{aligned} & K_2O : V_2O_5 : P_2O_5 : H_2O \\ & = 0.358 : 0.267 : 0.088 : 0.276 \text{ oder} \\ & 4.07 : 3.03 : 1 : 3.13 \\ & \text{oder für } 3(K_2O, V_2O_5) + K_2O, P_2O_5 + 3aq \end{aligned}$$

die folgenden Werte:

		Berechnet	Gefunden
$4K_2O$	376	33.59	33.66
$3V_2O_5$	547.2	48.89	48.72
P_2O_5	142	12.69	12.49
$3H_2O$	54	4.82	4.97

Es ist unmöglich, bereits jetzt ein endgültiges Urteil über die Natur dieser Körper abzugeben: Liegen in ihnen isomorphe Mischungen vor, so müßten die beiden einfach zusammengesetzten Komponenten analoge Konstitution haben, dem Vanadat also, da die

Gegenwart von Metaphosphat ausgeschlossen ist, diejenige $\text{OV}_{(\text{OF})}^{\text{OI}}$ analog dem Phosphat, zukommen.

Ein solches Salz wird von NORBLAD¹ beschrieben. Es verliert allerdings bei 100° schon das Wasser, was aber kein Grund gegen diese Konstitution wäre.² Ausgeschlossen ist also eine isomorphe Mischung beider Körper durchaus nicht, nur hätte man dann in den normalen Vanadaten nicht „Meta“vanadate zu erblicken, sondern, trotz des eingangs nach RAMMELSBERG geschilderten, eigenartigen Verhaltens derselben, sie als Analogon der primären Orthophosphate anzusprechen.

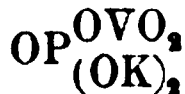
Körper von analoger Konstitution sind imstande, isomorphe Mischungen zu geben. Die Analogie der Konstitution ist aber, zu sagen, ein rein geometrischer bzw. physikalischer Begriff; bezieht sich auf die gleichartige Lagerung der Atome oder Atomgruppen im Molekül, hat aber durchaus nicht immer ein gleichartiges chemisches Verhalten zur Voraussetzung.

Sulfate, Selenate, Chromate, Manganate sind zwar isomorph, haben analoge Konstitution, aber die einzelnen Atome im gleichartig aufgebauten Molekül verhalten sich in ihnen in chemischer Beziehung gänzlich verschieden! Während Sulfate den Sauerstoff fest gebunden halten, geben die anderen genannten mit Leichtigkeit 1, 1½ bzw. 2 Atome desselben ab.

Ebenso liegt der Fall bei den Verbindungen KH_2VO_4 und KH_2PO_4 : Bei der ersteren ist das Kaliumatom weit weniger fest gebunden; daher setzen sie sich gegenseitig unter Bildung sauren Vanadats um! Verhindert man aber das Eintreten dieser Reaktion durch Zuführung von Basis, so könnten isomorphe Mischungen beider Körper entstehen, die sich mit Wasser natürlich sofort wieder unter Bildung sauren Vanadats zersetzen müssen.

C. Gelbe Verbindungen.

Es wurde bereits betont, daß der Körper $2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5$ betrachtet werden kann.



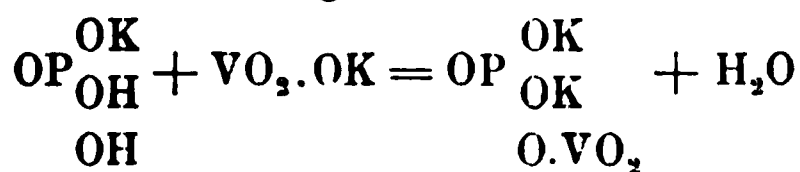
Die Gelbfärbung desselben spricht gegen die Auffassung desselben als isomorphe Mischung von neutralem Vanadat und Monophosphat.

Es entsteht aus äquimolekularen Mengen von KH_2PO_4 und KVO_3 durch direktes Eindampfen in der Siedehitze. Man hat si

¹ S. GMELIN-KRAUT II, 2, 262.

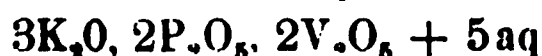
² Man vergl. die Äußerungen BLOMSTRANDS, *Journ. pract. Chem.* 84, 4.

vorzustellen, daß hierbei eine vollständige Spaltung des Vanadats in Basis und Säure eintritt und gemäß der Gleichung



seine Bildung zu stande kommt.

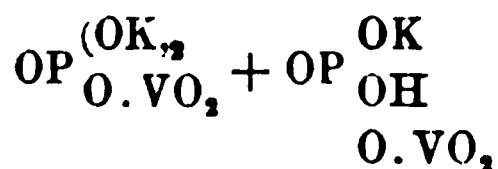
Die ferner erhaltene Verbindung



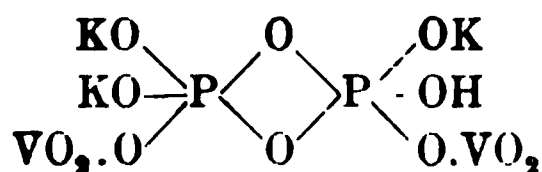
könnte als Doppelsalz der bekannten Komponenten



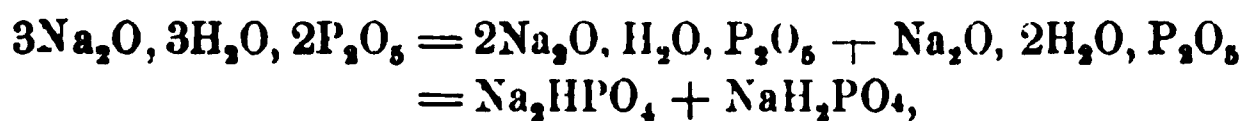
also als



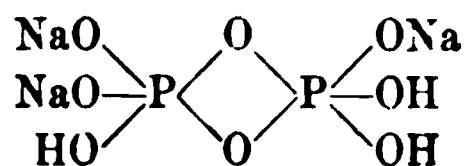
oder atomistisch,



angesehen werden. Sie würde dann vollständig einem von FILHOL und SENDERENS¹ beschriebenen sog. Diphosphat $3\text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5$ entsprechen, denn es ist



welches „Doppelsalz“ sich atomistisch, in ähnlicher Weise wie die sauren Sulfate,² darstellen würde als:



Der Körper $9\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{P}_2\text{O}_5$ ist wahrscheinlich keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge des oben beschriebenen Dikaliumvanadiumphosphats mit Vanadiumphosphat.

Über die Fortsetzung dieses Teiles der Untersuchungen hoffe ich in Bälde berichten zu können. Die zum Teil unerwarteten Ergebnisse der im Vorstehenden mitgeteilten Arbeit zeigen, von wie verschiedenartigen Gesichtspunkten aus das Gebiet der sogenannten komplexen anorganischen Verbindungen der Bearbeitung bedarf.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium, Berlin N. November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1893.

¹ *Compt. rend.* 102, 1391.

² Vergl. GRAHAM-OTTO, V. Aufl. 2, 1, 717.

Gegenwart von Metaphosphat ausgeschlossen ist, diejenige $\text{OV}_{(\text{OH})}^{\text{OK}}$ analog dem Phosphat, zukommen.

Ein solches Salz wird von NORBLAD¹ beschrieben. Es verliert allerdings bei 100° schon das Wasser, was aber kein Grund gegen diese Konstitution wäre.² Ausgeschlossen ist also eine isomorphe Mischung beider Körper durchaus nicht, nur hätte man dann in der normalen Vanadaten nicht „Meta“vanadate zu erblicken, sondern, trotzdem eingangs nach RAMMELSBURG geschilderten, eigenartigen Verhalten derselben, sie als Analog a der primären Orthophosphate anzusprechen

Körper von analoger Konstitution sind im stande, isomorphe Mischungen zu geben. Die Analogie der Konstitution ist aber, so zu sagen, ein rein geometrischer bzw. physikalischer Begriff; sie bezieht sich auf die gleichartige Lagerung der Atome oder Atomgruppen im Molekül, hat aber durchaus nicht immer ein gleichartiges chemisches Verhalten zur Voraussetzung.

Sulfate, Selenate, Chromate, Manganate sind zwar isomorph, sie haben analoge Konstitution, aber die einzelnen Atome im gleichartig aufgebauten Molekül verhalten sich in ihnen in chemische Beziehung gänzlich verschieden! Während Sulfate den Sauerstoff fest gebunden halten, geben die anderen genannten mit Leichtigkeit 1, 1½ bzw. 2 Atome desselben ab.

Ebenso liegt der Fall bei den Verbindungen KH_2VO_4 und KH_2PO_4 : Bei der ersteren ist das Kaliumatom weit weniger fest gebunden; daher setzen sie sich gegenseitig unter Bildung sauren Vanadats um! Verhindert man aber das Eintreten dieser Reaktion durch Zuführung von Basis, so könnten isomorphe Mischungen beider Körper entstehen, die sich mit Wasser natürlich sofort wieder unter Bildung sauren Vanadats zersetzen müssen.

C. Gelbe Verbindungen.

Es wurde bereits betont, daß der Körper $2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5$ als



betrachtet werden kann. Die Gelbfärbung desselben spricht gegen die Auffassung desselben als isomorphe Mischung von neutralem Vanadat und Monophosphat.

Es entsteht aus äquimolekularen Mengen von KH_2PO_4 und KVO_3 durch direktes Eindampfen in der Siedehitze. Man hat sich

¹ S. GMELIN-KRAUT II, 2, 262.

² Man vergl. die Äußerungen BLOMSTRANDS, *Journ. pract. Chem.* 84, 417.

1. von der Dampfspannung des Mediums, womit sie sich in Gleichgewicht gestellt haben,
 2. von der Temperatur,
 3. von den Modifikationen, die das Kolloid erlitten hat, —
- und daß diese Eigenschaften aufgehoben werden, wenn das Kolloid in krystallinisches Hydrat übergeht (wie z. B. das Beryll-oxyd, das Aluminiumoxyd, das Eisenoxyd), habe ich andernorts entwickelt.¹ Es war mir darum von Interesse, diese Verhältnisse auch beim Kupferoxyd zu untersuchen.² Dem Arbeitsfelde der Herren SPRING und LUCION wünsche ich damit keinen Einbruch zu thun.

I. Ältere Angaben.

Das blaue kolloidale Kupferoxyd modifiziert sich sehr leicht unter Wasser bei Anwesenheit von Alkalien und Salzlösungen und verliert sein Wasser größtenteils, wenn es unter reinem Wasser erwärmt wird, wobei es eine Farbenreihe von grün, braun, schwarz durchläuft. SCHAFFNER,³ HARMS⁴ und jetzt ausführlicher und genauer SPRING und LUCION, haben nachgewiesen, daß es beständiger wird (seine blaue Farbe behält), wenn es unter 18° bereitet ist und so rasch wie möglich von der Mutterlauge befreit wird, und daß auch ein längeres Stehen unter Wasser es beständiger macht.

Das krystallinische Hydrat dagegen ist viel beständiger. Es wird mehrmals erwähnt. BECQUEREL⁵ und BÖTTGER⁶ haben eine in Nadeln krystallisierende Substanz bekommen. Ihre Bereitungsweisen sind derselben Art. BECQUEREL bereitete es aus basischem, krystallinischem Nitrat (durch Einwirkung von CaCO_3 auf Kupfernitratlösung gebildet), welches durch Digerieren mit Kalilösung in das Hydrat übergeht, ohne die Krystallform zu verlieren; die Krystalle behalten dabei ihre Durchsichtigkeit. BÖTTGER bereitete ein basisches krystallinisches Kupfersulfat durch Eintröpfeln von Ammoniak in die siedende

¹ Eine kurze Mitteilung dieser Untersuchung erschien im *Sitzungsber. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam*, 28. Januar 1893.

² Kolloidales SiO_2 , MnO_2 , SnO_2 . — *Ber.* [1880] 13, 1467. — Über die Kolloide und ihren Wassergehalt. Die Kolloide von SiO_2 , AlO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . *Rec. Ch. des Pays-Bas* [1888] 7, 1—119. — Die Kieselsäure. *Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wissensch.* Amsterdam 1892. S. 67. — Das kolloidale wasserhaltige Eisenoxyd und das krystallinische Hydrat. *Journ. pr. Chem.* [1892] 46, 497.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 51, 168. — ⁴ *Arch. de Pharm.* [2] 89, 35.

⁵ *Compt. rend.* [1852] 34, 573. — ⁶ *Jahresb.* [1858] 198.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Mit zwei Figuren im Text.

SPRING und LUCION¹ haben neuerdings einige sehr wichtige Beobachtungen veröffentlicht über die Entwässerung des blauen gallertartigen Kupferoxyds (durch ein Alkali aus einer Lösung von CuSO_4 gefällt) unter dem Einflusse verdünnter Salzlösungen.

Sie machen dabei keine Mitteilung über einen Unterschied zwischen dem kolloidalen und dem krystallinischen Hydrat und legen also keinen Nachdruck darauf, daß sie mit einer Substanz im kolloidalen Zustande zu thun hätten, deren Wassergehalt zu einem grossen Teil einen anderen Charakter als Hydratwasser hat. Sie finden die Zusammensetzung, wenn der Stoff sehr rasch von der Mutterlauge befreit und dann über Schwefelsäure getrocknet ist, der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechend. Aus der Geschwindigkeit der Dehydratation, die unter dem Einflusse der Wärme oder von Salzlösungen bei 30° und 45° stattfindet, leiten sie ab, daß der Stoff, wie er frisch aus der Lösung abgeschieden ist, die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen muß und also als eine gewöhnliche chemische Verbindung zwischen 1 Mol. CuO und 2 Mol. H_2O zu betrachten ist. Durch Stehen unter reinem Wasser sollte diese bald übergehen in $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und beständiger werden.

Nach meiner Ansicht ist dagegen zu erwarten, 1. daß das frisch gefällte kolloidale Kupferoxyd (das Hydrogel) eine grosse Menge Wasser absorbiert hält, wie ich das für die Kieselsäure und andere Oxyde im kolloidalen Zustande gezeigt habe, welches Wasser kein chemisch gebundenes Hydratwasser ist, sondern Imbibitions- und Absorptionswasser; 2. daß es beim Stehen unter Wasser und beim Trocknen allmähliche Modifikationen erleidet; 3. daß diese kolloidale Substanz sich in seinem Verhalten von dem krystallinischen Hydrat unterscheidet.

Daß der Wassergehalt von Oxyden oder Oxydhydraten im kolloidalen Zustande (Hydrogels von GRAHAM) abhängig ist:

¹ Diese Zeitschr. [1892] 2, 195.

diese Weise gelang es, eine Menge von 1.5 g (als $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet) innerhalb einer Stunde rein zu waschen. Sie wurde dann zwischen porösen Platten ein bis zwei Stunden gepresst, wonach sie noch etwa 20 H_2O enthielt, und in Untersuchung genommen. Die Temperatur wurde bei der Bereitung unter 15° gehalten.

Dieses Präparat blieb rein blau, auch wenn es unter Wasser einige Tage verblieb, bei der Temperatur des Zimmers im Dunkeln oder im Taglichte (*a* in Tabelle I). Es enthielt nur eine Spur SO_3 , hatte jedoch etwas Kohlensäure angezogen. Es wurde sowohl dieses Präparat analysiert, wie auch ein dunkelblaues (*b*) und Präparate (*c, d, e*) die schon mehr oder weniger ihre Farbe geändert hatten, weil das Auswaschen zu lange gedauert hatte.

Tabelle I.

	Farbe des Hydrogels vor dem Trockenwerden	Farbe nach dem Trockenwerden	Zusammensetzung Schwefelsäure — trocken bei $\pm 15^\circ$.				Wassergehalt nach Erhitzung im trockenen und kohlensäurefreien Luftstromen ($\text{Mol. H}_2\text{O}$)	
			In Molekülen				bei 75°	bei 100°
			CuO	H_2O	CO_2	SO_3	Mol. H_2O	Mol. H_2O
a.	himmelblau	blau	1	1.09	0.12	0.007	—	0.91 (grün)
b.	dunkelblau	blaugrün	1	1.01	0.11	0.03	0,9	0.86 (grün)
c.	grün	dunkler	1	1.05	0.13	0.007	0,96	0.91
d.	schmutzig grün	dunkler	1	1.08	0.13	0.023	—	0.9
e.	dunkelgrün	dunkler	1	1.02	0.10	0.033	—	0.83

Bei 15° , und wenn die Konzentration der Gasphase über der Substanz Null ist (Dampfspannung = 0), hat die Substanz eine Zusammensetzung, die der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ annähernd entspricht. Man bedenke dabei, daß die starke Hygroskopizität und der Kohlensäuregehalt eine Unsicherheit von einigen Hundertel eines Moleküls H_2O in der Analyse hervorbringt.¹

Die Farbenänderung von *b, c, d, e* hat noch keinen bedeutenden Einfluß gehabt auf die Zusammensetzung, welche die Substanz bei 15° im trockenen Raume erhält. Die blaue Substanz *a* wurde erst grün bei Erwärmung auf 100° . Unter 100° fingen schon alle an, sich zu zersetzen. Die Substanz, die durch zweitägiges Stehen bei $\pm 15^\circ$ unter der Mutterlauge schwarz geworden war, hatte viel Wasser verloren; ihre Zusammensetzung fand ich . . .

bei 15° schwefelsäuretrocken $\text{CuO} \cdot 0,3 \text{ H}_2\text{O}$
bei 100° „ $\text{CuO} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$

¹ $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält 18.44% H_2O . $\frac{1}{10}$ Mol. Wasser mehr entspricht 19.92% H_2O . Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht des Kupfers von RICHARDS zu Grunde gelegt.

Sie hat also nach zwei Tagen ungefähr dieselbe Zusammensetzung erhalten, wie durch die Erhitzung bei 100° unter reinem Wasser, wofür früher 0.3 bis 0.2 H₂O gefunden wurde. Es ist eigentümlich, daß diese Substanz noch im höchst fein verteilten Zustande vorkommt, denn nach dem Auswaschen bleibt sie im Wasser suspendiert.

Die blaue, frisch gefällte Substanz ist eine dicke Gallerte, ein Hydrogel, das viel Wasser absorbiert hält. Nach ihrer Bereitung (siehe S. 468), als a noch etwa ± 20 Mol. H₂O enthielt, wurde sie eine kurze Zeit in einer kohlensäurefreien Atmosphäre zum Trocknen hingestellt, bis ihr Wassergehalt auf ± 12 Mol. H₂O gesunken war, und dann aufeinander folgend über Schwefelsäuren mit zunehmender Konzentration gestellt, bis sie jedesmal damit ins Gleichgewicht gekommen war, d. h. bis die Gewichtsabnahme in 24 Stunden verschwindend klein wurde. Die Konzentrationen der Gasphase entsprechen dann den Dampfspannungen der verdünnten Schwefelsäure, die in der Tabelle II angegeben und den Bestimmungen von REGNAULT entnommen sind.¹ Die Konzentrationen der festen Phase (= der Wassergehalt des Kolloids) wurden aus der Analyse der Substanz abgeleitet, nachdem sie mit konzentrierter Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht gestellt hatte.

Tabelle II.

Initiale Zusammensetzung		$\pm 20\text{H}_2\text{O}$	7.4 H ₂ O	3H ₂ O	4.8 H ₂ O	5H ₂ O
Stärke der Schwefelsäure		Wassergehalt in Molek. H ₂ O				
Mol. H ₂ O auf 1 Molek. H ₂ SO ₄	Dampfspannung dieser Schwefelsäure auf 15° — mm Quecksilb.	a Blau bleibt Blau	b Dunkelblau wird Blaugrün	c Grün	d schmutzig Grün	e dunkel schmutzig Grün
74	± 12.28	$\pm 7 \pm 4$	—	—	—	—
36	± 11.65	$\pm 5.5 \pm 3.6$	—	—	—	—
17	10.674	3.3 \wedge 1.9	2.8	—	—	2.7 ^b
11	8.995	1.8 1.5	1.7	—	1.7 ^b	—
7	6.194	∇ 1.3 ³ 1.3	1.2 ⁷	1.2 ^b	1.3 ^b	1.3 ^b
4	2.674	1.2 ³ 1.2 ²	—	—	1.2 ^b	1.2 ³
0.25	0.0	1.0 ⁹ \wedge 1.0 ⁹	∇ 1.0	∇ 1.0 ^b	∇ 1.1	∇ 1.0 ³

¹ Die Dampfspannung für Schwefelsäure mit 36 und mit 74 Mol. H₂O habe ich durch Extrapolieren berechnet.

diese Weise gelang es, eine Menge von 1.5 g (als $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet) innerhalb einer Stunde rein zu waschen. Sie wurde dann zwischen porösen Platten ein bis zwei Stunden geprefst, wonach sie noch etwa 20 H_2O enthielt, und in Untersuchung genommen. Die Temperatur wurde bei der Bereitung unter 15° gehalten.

Dieses Präparat blieb rein blau, auch wenn es unter Wasser einige Tage verblieb, bei der Temperatur des Zimmers im Dunkeln oder im Taglichte (a in Tabelle I). Es enthielt nur eine Spur SO_3 , hatte jedoch etwas Kohlensäure angezogen. Es wurde sowohl dieses Präparat analysiert, wie auch ein dunkelblaues (b) und Präparate (c,d,e) die schon mehr oder weniger ihre Farbe geändert hatten, weil das Auswaschen zu lange gedauert hatte.

Tabelle I.

	Farbe des Hydrogels vor dem Trockenwerden	Farbe nach dem Trockenwerden	Zusammensetzung Schwefelsäure — trocken bei $\pm 15^\circ$. In Molekülen				Wassergehalt nach Erhitzung im trockenen und kohlensäurefreien Luftstrom (Mol. H_2O)	
			CuO	H_2O	CO_2	SO_3	bei 75° Mol. H_2O	bei 100° Mol. H_2O
a.	himmelblau	blau	1	1.09	0.12	0.007	—	0.91 (grün)
b.	dunkelblau	blaugrün	1	1.01	0.11	0.03	0,9	0.86 (grün)
c.	grün	dunkler	1	1.05	0.13	0.007	0,96	0.91
d.	schmutzig grün	dunkler	1	1.08	0.13	0.023	—	0.9
e.	dunkelgrün	dunkler	1	1.02	0.10	0.033	—	0.83

Bei 15° , und wenn die Konzentration der Gasphase über der Substanz Null ist (Dampfspannung = 0), hat die Substanz eine Zusammensetzung, die der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ annähernd entspricht. Man bedenke dabei, daß die starke Hygroskopizität und der Kohlensäuregehalt eine Unsicherheit von einigen Hundertel eines Moleküls H_2O in der Analyse hervorbringt.¹

Die Farbenänderung von b, c, d, e hat noch keinen bedeutenden Einfluß gehabt auf die Zusammensetzung, welche die Substanz bei 15° im trockenen Raume erhält. Die blaue Substanz a wurde erst grün bei Erwärmung auf 100° . Unter 100° fingen schon alle an, sich zu zersetzen. Die Substanz, die durch zweitägiges Stehen bei $\pm 15^\circ$ unter der Mutterlauge schwarz geworden war, hatte viel Wasser verloren; ihre Zusammensetzung fand ich . . .

bei 15° schwefelsäuretrocken $\text{CuO} \cdot 0,3 \text{ H}_2\text{O}$

bei 100° „ $\text{CuO} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$

¹ $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält 18.44% H_2O . $\frac{1}{10}$ Mol. Wasser mehr entspricht 19.92% H_2O . Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht des Kupfers von RICHARDS zu Grunde gelegt.

Es kommt darin kein Sprung vor, der auf das Bestehen ein Hydrats $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hinweist. Aus dem Gange der Entwässerung muß man also ableiten, daß alle Teile zugleich in jedem Augenblicke dieselbe Menge Wasser verlieren (wie bei Verdampfung von Gasen aus Lösungen oder festen Stoffen, die diese absorbieren halten) und nicht, daß ein fortwährend sich änderndes Gemisch von zwei chemischen Hydraten, z. B. Molekel $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Molekel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, später von $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Der wäre das der Fall, dann müßte das erste Gemisch, das ein vollständig heterogenes Gleichgewichtssystem darstellen würde (2 Stoffe und 3 Phasen)¹, eine konstante Dampfspannung zeigen bis wieder alle Molekel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verschwunden wären. Bei diesen Erscheinungen würde man die Annahme von chemischen Hydraten nur durch die Hypothese retten können, daß eine Reihe davon miteinander eine „feste Lösung“ bildete. Damit ist jedoch wenig gesagt, denn das absorbierte Wasser kann ja schon in diesem Hydrogel als Wasser in „fester Lösung“ betrachtet werden.

Wohl ergibt sich, daß das Wasser, von $\pm 2\text{H}_2\text{O}$ an, stärker gebunden ist, weil die Krümmung der Kurve an dieser Stelle bedeutend zunimmt und die Kurve dann bis $1\text{H}_2\text{O}$ eine geringe Krümmung besitzt.

Wenn das Hydrogel über Schwefelsäure ungefähr die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekommen hat, dann absorbiert es nur einen Teil des Wassers, welchen er vor seiner Entwässerung gebunden hielt, wieder zurück; und dieses ist schwächer gebunden, je nachdem mehr absorbiert wird. (Die Kurve Z in Figur 1.) Von $\pm 1\text{H}_2\text{O}$ bis $\pm 1.4\text{H}_2\text{O}$ wird das Wasser so stark wie früher (vor der Entwässerung) gebunden; danach nimmt die Dampfspannung im Vergleich mit A bei demselben Wassergehalte zu. Die übrige Menge Wasser von $\pm 2\text{H}_2\text{O}$ bis $\pm 4\text{H}_2\text{O}$, ist nur als schwach gebundenes Absorptions- oder Imbibitionswasser zu betrachten. Der Knick in der Kurve Z beweist deutlicher als bei der Kurve A, daß dieses Wasser eine andere Bedeutung hat, als das Absorptionswasser zwischen ± 1 und $\pm 2\text{H}_2\text{O}$.

Der Entwässerungsprozeß ist also nur teilweise umkehrbar.

Das Hydrogel hat nach dem Wasserverluste oder besser gesagt während es Wasser verlor, sich in seinem Molekularbau modifiziert so daß das Absorptionsvermögen verringert ist.

¹ BAKHUIS BOOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 471.

Wo die Grenzen liegen zwischen Absorptionswasser, Imbibitions-
wasser und eingeschlossenem Wasser läßt sich nicht genau angeben.
Die Übergänge sind dafür zu stetig. Unter $\pm 1\text{H}_2\text{O}$ fängt das
chemisch(?) gebundene Wasser an (wenn man den Stoff verfolgt, bei
abnehmendem Wassergehalt, also von $>7\text{H}_2\text{O}$ bis $\pm 1\text{H}_2\text{O}$), jedoch
nicht scharf genug, um eine chemische Verbindung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ scharf
zu unterscheiden. Bei einer höheren Temperatur wird die Isotherme
einen rascheren Verlauf als bei 15° zeigen. Doch müssen die Ent-
wässerungen der Kolloide bei höheren Temperaturen eingehender
studiert werden.

Dieses Verhalten stimmt im allgemeinen mit meinen (mehr aus-
führlichen) Beobachtungen über das Hydrogel der Kieselsäure über-
ein. In Bezug auf diese Beobachtungen und die daran geknüpften
theoretischen Betrachtungen verweise ich auf eine Abhandlung, die
in Kürze erscheinen wird.

Die durch Koagulation aus Lösungen abgeschiedenen Kolloide
erleiden Modifikationen in ihrem Bau, sei es durch längeres Ver-
weilen unter Wasser (so z. B. auch das Hydrogel von Fe_2O_3 , Al_2O_3
u. s. w.), sei es durch Eintrocknen, durch Erwärmen, durch Einwir-
kung verschiedener Agentien (Säuren, Basen, Salze) und damit
ändert sich ihr Absorptionsvermögen, wie ich das für verschiedene
Hydrogele früher gezeigt habe. Das Hydrogel des Kupferoxyds,
wenn es trocken geworden ist zu $\text{CuO} \pm 1\text{H}_2\text{O}$, hat an Absorptions-
vermögen eingebüßt. Es absorbiert eine Menge Wasser von
 ± 1 Mol. H_2O mit abnehmender Stärke und weiter noch mehr
Wasser mit noch stärker abnehmender Kraft, bis es im ganzen
reichlich 4 Mol. H_2O bei 15° enthält.

III. Das krystallinische Hydrat.

Das krystallinische Hydrat ist viel beständiger als das Kolloid,
wie aus den folgenden Versuchen erhellt.

Nach BECQUEREL (A) oder nach BÖTTGER (B) bereitet (siehe
S. 467), war es mikrokristallinisch, ertrug Siedehitze sowohl unter
Wasser als bei 100° ; die Farbe blieb blau. In einer Kalilösung
war es beständig. Es liefs sich leicht auswaschen und vom anhängen-
den Wasser befreien. Die Analyse ergab mir für die schwefel-
säuretrockene Substanz:

Bereitet	I schwefelsäure- trocken, Glühverlust gefunden	II Bei 100° getrocknet	I Der Formel entsprechend	II Der Formel entsprechend
A. Nach BECQUEREL	21.6 %	19.4 %	CuO.1.23 H ₂ O	CuO.1.07
B. Nach BÖTTGER..	20.2 %	19.6 %	CuO.1.12 H ₂ O	CuO.1.08
C. Nach PÉLIGOT ..	20 bis 18.5 % ¹		CuO.1.1 H ₂ O bis CuO.1.0	

Für CuO, H₂O wird berechnet: 18.44 % H₂O.

Beide Substanzen waren noch etwas hygroskopisch.

Bei einer Wasserdampf- spannung von	Aufgenommenes Wasser bei 15°	
	Nach BECQUEREL bereitet	Nach BÖTTGER bereitet
9.0 mm	0.3 Molek. H ₂ O	0.2 Molek. H ₂ O
10.64 „	0.0 ² „	
± 11.65 „	0.0 ¹ „	
± 12.2 „	0.0 ² „	
12.76 „ gesättigter Dampf	0.0 ⁴ „	
Summe 0.4 Molek. H ₂ O.		

Die Verbindung CuO H₂O war also noch nicht ganz rein
halten; vielleicht enthielt sie noch etwas amorphe Substanz.
Auf Schwefelsäure (B), oder auf Salpetersäure (A) reagierte sie nicht.

Das aus siedender Kupfernitratlösung durch Ammoniak berei-
tete basische Nitrat (BÖTTGER benutzte Kupfersulfat), war ebenso nicht
krystallinisch und wurde durch Kalilösung in ein blaues Hydrat
umgesetzt, das unter siedendem Wasser seine blaue Farbe
bewahrte.

D. Eine Lösung von Kupfernitrat und Natriumacetat siedet
beim Sieden ein grünes basisches Nitrat ab, das ganz aus nicht
hygroskopischen Krystallen (schiefe, viereckige Platten) bestand, die
in verdünntem Kali zum blauen Hydrat umsetzten, welche
siedendem Wasser beständig war.

Unter dem Mikroskope amorph aussehende und blaue Hydrate
wurden noch erhalten:

¹ Analysenzahlen von PÉLIGOT.

E. Aus verdünnter CuSO_4 -Lösung, schwachem Übermaß von NH_3 , und verdünntem Kali. Flockiger Niederschlag.

F. Aus verdünnter Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ und verdünntem Kali. Voluminöser Niederschlag.

G. Aus verdünnter Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, schwachem Überschuß von NH_3 , und verdünntem Kali.

H. Wie G., jedoch ohne Kali; starke Verdünnung. Niederschlag nicht so flockig, wie von E und F.

I. Kupfer mit Ammoniaklösung in der Luft. Die erhaltene Lösung mit viel Wasser verdünnt. Es setzte sich ein schön blauer Niederschlag ab.

Unter siedendem Wasser erhielten sich E. F. unverändert, G. änderte seine Farbe wenig, H. mehr, I. am meisten. Daraus läßt sich ableiten, daß bei allen diesen Bildungen, wobei das Hydrat sich amorph abscheidet, schon eine Substanz von größerer Beständigkeit (als das Hydrogel) erhalten wird, und daß eben die Wirkung des Kalis auf das basische Salz in Lösung der wichtigste Faktor ist. Denn eben E, F, G sind, wie A, B und D sehr beständig. Das stimmt damit, daß in vielen Fällen krystallinische Hydrate statt kolloidaler aus einer kalischen Lösung oder Kaliverbindung erhalten sind, wie von BeO ,¹ Al_2O_3 ,² Fe_2O_3 ,³ u. s. w.

Ich erwähne dabei als vorläufige Mitteilung, daß ich bei der wiederholten Bereitung des kolloidalen Oxydes einzelne Male beobachtet habe, wenn die ausgewaschene Substanz unter Wasser verweilte, daß sie Teilchen enthielt, die, durch auffallendes Sonnenlicht beschienen, wie Krystalle glänzten. Unter dem Mikroskope war dann eine nicht unbedeutende Menge Krystalle wahrzunehmen, gekreuzte Nadeln oder in Grüppchen vereinigt (rhombisch?) und sehr dünne, hexagonale Platten. In der ersten Zeit beobachtete ich eine Zunahme derselben, später nicht mehr.

In einem Präparate, das innerhalb einer Stunde bereitet war und noch etwas SO_2 enthielt, bildeten sich keine Krystalle; auch entstanden diese nicht, wenn die unter Wasser verweilende Substanz der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt wurde. Es entstand amorphes Karbonat. Die obigen Krystalle waren also kein Kupferkarbonat. Ich bin noch nicht im stande, zu entscheiden, unter welchen Umständen diese Krystalle entstehen, und welche Zusammensetzung sie besitzen.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1882) 26, 227.

² *Rec. trav. chim.* (1888) 7, 82.

³ *Journ. pr. Chem.* (1892) 46, 499.

IV. Das Vermögen der kolloidalen Substanz und des krystall. Hydrats, Salze zu zersetzen.

Das Hydrogel des Kupferoxyds zersetzt in gewissen Salzlösungen und spielt dabei die Rolle einer Base, die TOMMASI und jetzt eingehender SPRING und LUCION angezeigt. Selbst von KCl wird eine geringe Menge zersetzt, besser von KJ. Bromkalium bildet dabei nach SPRING und LUCION $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CuO}$, unter Reduktion. Sauerstoff wird frei und vorübergehend K_2O_2 und daraus H_2O_2 . Ebenso bildet sich Cu und basische Salze von BaCl_2 und ZnCl_2 . Ich habe früher eine Zersetzung von KCl, KNO_3 , K_2SO_4 durch das rote kolloidale peroxyd (nach FREMY bereitet) beobachtet und numerisch gesucht¹ und fand diese Wirkung für schwarzes Manganperoxyd (einer MnO -Lösung durch Chlor gebildet) viel schwächer. Es absorbiert und Säure frei gemacht.

Das Zersetzungsvermögen hängt also vom Molekulargewicht des Kolloids (resp. amorpher Substanz) ab. Es steht damit im Einklang mit dem, daß das kolloidale Kupferoxyd nach den Versuchen von SPRING und LUCION um so rascher die Erscheinung hervorbringt, je neuer es frisch abgeschieden ist. Es ist dagegen zu erwarten, daß das krystallinische und auch das körnig abgeschiedene Hydrat die Wirkung nicht, oder nur viel schwächer besitzt. Einige Versuche, wobei Hydrat *B* (BECQUEREL), *H* und *D* während vier Tagen (von 24 Stunden) bei 30° und bei 45° mit 10%iger Lösung von KJ digeriert wurden, bestätigten diese Vermutung, wenigstens für KBr. In dieser Lösung, bei 30° und bei 45°, blieb *B* unverändert, enthielt kein Brom; ebenso *H* bei 30°; *D* wird etwas grünlich, enthielt bei 30° nach vier Tagen eine Spur Brom, bei 45° etwas mehr. Eine 10%ige Lösung von Jodkalium blieb nicht ganz unzersetzt. Nach einer dreitägigen Behandlung bei 30° und bei 45° gelangte eine kleine Menge Jod und Kupferjodür in Lösung, namentlich bei *D*. *B* behielt seine blaue Farbe bei 30° und änderte diese wenig bei 45°; es enthielt dementsprechend (etwas deutlicher bei 45°) eine sehr geringe Menge Jod. Dagegen werden *D* und noch *H* grünlich und enthielten dann auch eine kleine Menge Jod.

Das Hydrogel des Kupferoxyds ist also viel reaktiver auf Salze in Lösung, als das krystallinische. Im Zusammenhange mit der entwässernden Einwirkung der Salze auf das Hydrogel

¹ Journ. pr. Chem. [1881] 28, 343—346.

dem Absorptionsvermögen desselben scheint mir diese Eigenschaft von Interesse. Wie andere Kolloide¹ absorbiert es gelöste Substanzen (Alkalien, Salze) derart, daß seine Konzentration an dieser Substanz größer wird, als die Konzentration der Lösung.² Nur allmählich wird das absorbierte Salz oder Alkali durch Auswaschen entfernt. Dieses Absorptionsvermögen nimmt ab, wenn das frische Hydrogel durch Stehen unter Wasser oder durch Trocknen modifiziert wird. Die krystallinen Hydrate lassen sich viel leichter auswaschen, als die entsprechenden Kolloide; sie haben dieses Absorptionsvermögen nicht,³ oder nur in geringem Maße; dasselbe gilt vom krystallinen Kupferoxydhydrat. Die Frage thut sich daher auf, ob es nicht vielleicht dieses, im Hydrogel absorbierte Alkali oder Salz ist, das die Entwässerung einleitet, wobei es sich oft (wie KBr.KJ u. s. w.) mit dem Kupferoxyd umsetzt.

Ist die Verbindung von CuO mit H_2O eine stärkere — eine chemische — Verbindung geworden, dann sind diese Wirkungen sehr geschwächt, oder ganz aufgehoben.

Die Zersetzung des Kaliumsulfats, -nitrats, -chlorids durch das rote kolloidale Manganperoxyd ist ein umkehrbares Prozeß, und hängt das zu erreichende Gleichgewicht von den Konzentrationen des MnO_2 und der Lösung an Kali ab.⁴ Beim Hydrogel des Kupferoxyds kann das nur der Fall sein, wenn die chemische Reaktion nur in der Freiwerdung der Base und Absorption der Säure besteht, dagegen nicht, wenn dabei Reduktion des CuO , oder ganze Entwässerung des Kupferoxyds stattfindet.

VI. Vergleichung mit SPRINGS und LUCIONS Versuchen.

Ich will jetzt versuchen, den Zusammenhang zwischen SPRINGS und LUCIONS Versuchen und den meinigen herauszufinden.

Die letzteren betreffen das frische Hydrogel, das allmählich bei 15° Wasser verliert, indem es hintereinander einer abnehmenden Konzentration der Gasphase ausgesetzt wird. In dieser langen Zeit

¹ Siehe über die Allgemeinheit dieser Erscheinung, über die dabei obwaltenden Gesetze und über die Absorptionsverbindungen. *Journ. pr. Chem.* [1881] 23, 324 und *Landwirtsch. Vers. St.* [1889] 35, 69—136.

² Man bemerkt das gleich beim Auswaschen des aus CuSO_4 gefällten Hydrogels, wenn man Mutterlauge und Substanz wiederholt auf ihren Gehalt an schwefelsaurem Salz prüft.

³ Wie ich für die krystallinen Hydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bewiesen habe.

⁴ *Zeitschr. V. St.* 35, 98.

kann es Modifikationen erleiden, und darum darf gar nicht behauptet werden, daß die große Zahl der Wassermoleküle des Hydrogels aus verschiedenen Teilen besteht, wovon ursprünglich jeder mit verschiedener Stärke gebunden ist. Es ist möglich, daß die stärkere Bindung allmählich entsteht, je nachdem mehr Wasser austritt, und daß eben darum der Prozeß nur zum Teil — und daher nicht im wahren Sinne des Wortes — umkehrbar ist. Denn das wieder absorbierte Wasser wird nur durch einen kleinen Teil mit derselben Kraft wie früher gebunden. Das übrige, dessen Menge geringer ist, als ursprünglich der Fall war, wird viel schwächer gebunden.

Diese Auffassung wird durch S. und L.'s Versuche über die Entwässerung gestützt, bei welchen Versuchen das Hydrogel unter Wasser bleibt und die Gasphase also immer das Maximum der Konzentration behält. Auch unter diesen Umständen wird das Barium zwischen Oxyd und Wasser allmählich verstärkt, denn, wenn es 14 Tagen bei 15° unter Wasser alt geworden ist, ist es je nach seinem Alter: 1. widerstandsfähiger geworden, bei 15°, gegen die entwässernde Wirkung von Alkalisulfat, 2. widerstandsfähiger geworden bei Erhöhung der Temperatur (30°, 45°). Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt zu. Je nach seinem Alter (1 Stunde bis 14 Tage) kann bei 30° während einer Zeit von <21 bis <72¹ Stunden eine Temperatur von 30° vertragen — ebenso von 45° während einer Zeit von ungefähr 15² bis <25 Stunden —, bevor das letzte Molekül Wasser (also von $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) angegriffen wird. Dasselbe letztere kann man auch auf diese Weise ausdrücken: bevor es bei einer Dampfspannung = Null und bei 15° weniger als 1 Mol. H_2 festhält.

Das Wasser wird also durch das Stehen unter Wasser stärker gebunden, und damit stimmt meine Beobachtung überein, daß auch beim langsamen Abnehmen des Wassergehaltes die Bindung allmählich stärker wird und zwar schließlich viel stärker; denn, wenn das Hydrogel trocken geworden über Schwefelsäure und $\pm 1 \text{ H}_2\text{O}$ enthielt, verlor es bei 100° nur wenig Wasser in der ersten Stunde und in den zwei folgenden Stunden fast nichts mehr.

S. und L. legen auf diese Verstärkung weniger den Nachdruck als darauf, daß die ursprüngliche Zusammensetzung des Hydrogels aus diesem Entwässerungsgange abgeleitet werden kann. Sie nehmen

¹ Zwischen 45 und 72 Stunden. — ² Alter: 3 bis 24 Stunden.

dem Absorptionsvermögen desselben scheint mir diese Eigenschaft von Interesse. Wie andere Kolloide¹ absorbiert es gelöste Substanzen (Alkalien, Salze) derart, daß seine Konzentration an dieser Substanz größer wird, als die Konzentration der Lösung.² Nur allmählich wird das absorbierte Salz oder Alkali durch Auswaschen entfernt. Dieses Absorptionsvermögen nimmt ab, wenn das frische Hydrogel durch Stehen unter Wasser oder durch Trocknen modifiziert wird. Die krystallinen Hydrate lassen sich viel leichter auswaschen, als die entsprechenden Kolloide; sie haben dieses Absorptionsvermögen nicht,³ oder nur in geringem Maße; dasselbe gilt vom krystallinen Kupferoxydhydrat. Die Frage thut sich daher auf, ob es nicht vielleicht dieses, im Hydrogel absorbierte Alkali oder Salz ist, das die Entwässerung einleitet, wobei es sich oft (wie KBr.KJ u. s. w.) mit dem Kupferoxyd umsetzt.

Ist die Verbindung von CuO mit H_2O eine stärkere — eine chemische — Verbindung geworden, dann sind diese Wirkungen sehr geschwächt, oder ganz aufgehoben.

Die Zersetzung des Kaliumsulfats, -nitrats, -chlorids durch das rote kolloidale Manganperoxyd ist ein umkehrbares Prozeß, und hängt das zu erreichende Gleichgewicht von den Konzentrationen des MnO_2 und der Lösung an Kali ab.⁴ Beim Hydrogel des Kupferoxyds kann das nur der Fall sein, wenn die chemische Reaktion nur in der Freiwerdung der Base und Absorption der Säure besteht, dagegen nicht, wenn dabei Reduktion des CuO , oder ganze Entwässerung des Kupferoxyds stattfindet.

VI. Vergleichung mit SPRINGS und LUCIONS Versuchen.

Ich will jetzt versuchen, den Zusammenhang zwischen SPRINGS und LUCIONS Versuchen und den meinigen herauszufinden.

Die letzteren betreffen das frische Hydrogel, das allmählich bei 15° Wasser verliert, indem es hintereinander einer abnehmenden Konzentration der Gasphase ausgesetzt wird. In dieser langen Zeit

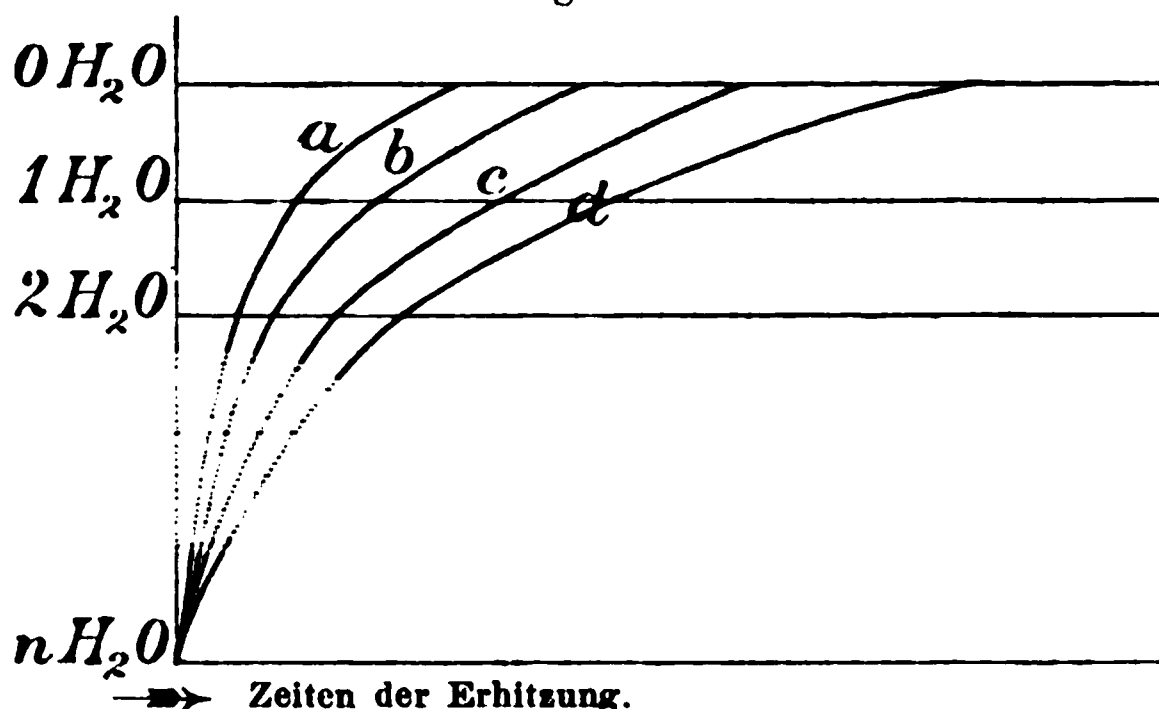
¹ Siehe über die Allgemeinheit dieser Erscheinung, über die dabei obwaltenden Gesetze und über die Absorptionsverbindungen. *Journ. pr. Chem.* [1881] 28, 324 und *Landwirtsch. Vers. St.* [1889] 85, 69—136.

² Man bemerkt das gleich beim Auswaschen des aus CuSO_4 gefällten Hydrogels, wenn man Mutterlauge und Substanz wiederholt auf ihren Gehalt an schwefelsaurem Salz prüft.

³ Wie ich für die krystallinen Hydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bewiesen habe.

⁴ *Zeitschr. V. St.* 85, 98.

Figur 2.



n Mol. H_2O entspricht dem Wassergehalte der Substanz, wenn sie eine Dampfspannung von nahe an 12.16 mm bei 15° besitzt, und übertrifft nach meinen Versuchen die Zahl 7.

Die Ordinate geben die ausgetriebenen Molekel Wasser an. Die beschriebenen Zahlen geben also die noch anwesenden Molekel an.

Nachdem die Temperatur höher ist, muß die Biegung der Kurven nach links eine größere sein. a eine, b zwei, c drei, d vier Stunden alt.

Die richtige Form dieser Kurven ist natürlich noch ganz unsicher. Denn die Versuche von S. und L. geben nicht die Mengen Wasser an, welche das Hydrogel auf einen Augenblick enthält, sondern nur das Wasser, das es noch festhält, wenn die Konzentration der Gasphase bei 15° auf Null gebracht wird. Die Beobachtungen müßten also noch eine zweite Reihe umfassen, worin der Gang der Entwässerung unter Wasser bestimmt würde für das Hydrogel, nachdem es 1. von verschiedenem Alter; 2. verschiedene Zeiten; 3. verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesen wäre, durch eine darauffolgende Aussetzung an eine abnehmende Konzentration der Gasphase bei 15° oder bei noch niedrigerer Temperatur. Was (bei dem Verbleiben der Substanz unter Wasser) in der Zeit geschieht, die verläuft zwischen dem Anfange und dem Augenblicke, wenn das erste Molekel angegriffen wird, ist jetzt noch ganz unbekannt. Jedenfalls kann der Gang der Entwässerung nicht der Formel $\frac{dq}{dt} = k(A - x)$ entsprechen, denn sowohl bei den Hydrogelen von CuO, als von SiO_2 und anderen Oxyden habe ich gefunden, daß k keine Konstante, sondern von der Konzentration des Hydrogels (= Wassergehalt) selbst abhängig ist.

Schließlich bleibt noch diese Frage ungelöst. Bei 15° wird, indem das Hydrogel unter Wasser verbleibt, während der ersten Zeit (bis wenigstens während 14 Tagen) das Band zwischen dem CuO und

dem Wasser für das erste Molekel, und wahrscheinlich auch noch für das zweite Molekel — vielleicht auch noch für mehr Molekel — verstärkt. Diesem Faktum steht gegenüber, daß nach $4\frac{1}{2}$ Monaten die Menge Wasser, welche das Hydrogel bis 15° und 0 mm festhält, bis auf 0.55 Mol. erniedrigt ist. (S. und L.) Es zersetzt sich also auch bei 15° . Beide Wirkungen sind einander entgegengesetzt. Darin liegt jedoch keine Ungereimtheit, denn für solche entgegengesetzte Wirkungen bestehen Analogien,¹ wenn auch die Erklärung noch fehlt.

Bei der Bereitung der rein krystallinischen Substanz wird, im Gegensatz zu dem Hydrogel, ein chemisches Hydrat $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten, das von Anfang an dauerhaft ist, indem es sich 1. unter Wasser auch bei 100° nicht zersetzt, 2. gegen Kali beständig ist, 3. durch Salzlösungen nicht (oder wenigstens sehr langsam) entwässert und umgesetzt wird. Daraus ergibt sich, daß die Modifikation, die das Hydrogel durch Stehen unter reinem Wasser oder beim Austrocknen erleidet, eine Annäherung ist an den Zustand des krystallinischen Hydrats. Damit steht im Einklang, daß auch nach den Bereitungsweisen E bis I ein amorphes Hydrat gebildet wird, das mehr oder weniger beständig ist und die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Das Stärker- und Schwächerwerden des Bandes zwischen Oxyd und Wasser bei Hydrogelen habe ich schon früher beobachtet z. B. bei den Hydrogelen von Al_2O_3 ² und von Fe_2O_3 .³ Bei der Alaun-erde wird die Verbindung mit Wasser beständiger durch Stehen unter Wasser, wie aus der folgenden Übersicht erhellt:

	Z u s a m m e n s e t z u n g		
	Bei 15° im trockenen Raum	Bei 100° im trockenen Raum	Bei 100° bis 170°
a. Hydrogel aus einer sehr verdünnten Lösung abgeschieden, im frischen Zustande	1.9 H_2O	1.8 H_2O	1.8 bis 1.4
b. Idem aus einer verdünnten Lösung	2.6 H_2O	2.2 H_2O	2.2 bis 1.7
c. Idem nach sechsmonatlichem Stehen unter Wasser	2.95 H_2O	2.9 H_2O	2.9 bis 2.3

¹ Ich weise z. B. darauf hin, daß das Hydrogel von Zinnsäure und sogenannter Metazinnsäure in einer geringen Menge Kali (in stark verdünnter Lösung) sich löst, d. h. peptisiert wird und nach längerer Zeit sich wieder abscheidet, d. h. pektisiert wird. (*Rec. trav. chim.* 7, 103.)

² *Rec. trav. chim.* 7, 70—86. — ³ *Rec. trav. chim.* 7, 111.

Der Hydrat c hat sich dem Zustande des krystallinische Hydrats am meisten genähert. Denn, wie ich beobachtete, ist die Alaunerde, welche sich aus einer Lösung in Kali durch langsame Zutritt von Kohlensäure abscheidet, mikrokrySTALLINISCH, von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nicht hygroskopisch, und beständig bei $\pm 170^\circ$. Erst bei 180° ist eine geringe Zersetzung bemerkbar, die bei $\pm 225^\circ$ beschleunigt wird. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung von a und b weiter fortgeschritten, als von c und von c weiter, als vom krystallinischen Hydrat. Vom Hydrogel d Eisenoxyds ist es bekannt, daß es nach längerem Stehen unter Wasser weniger Wasser festhält.¹ Ich beobachtete, daß es frisch bereitet und mit einem Wassergehalt von $\pm 7\text{H}_2\text{O}$ aufbewahrt, nach sechs Jahren bei 15° und bei 100° bedeutend weniger Wasser zurückhielt.

	Zusammensetzung	
	Bei 15° im trockenen Raum	Bei 100° im trockenen Raum
Frisch bereitet	$2.0 \text{ H}_2\text{O}$ { Nach 2 Monaten $1.46 \text{ H}_2\text{O}$	$1.37 \text{ H}_2\text{O}$ { Nach vielen Stunden $0.96 \text{ H}_2\text{O}$
Nach 6 Jahren	$1.1 \text{ H}_2\text{O}$ { Nach 11 Tagen $1.05 \text{ H}_2\text{O}$	$0.45 \text{ H}_2\text{O}$

Das krystallinische Hydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das ich aus krystallinischem Natriumferrit durch Einwirkung von Wasser bei 15° erhalten habe² wobei es seine Krystallform und Durchsichtigkeit bewahrt, war noch nicht sehr dauerhaft, denn es fing schon bei 100° an, sich etwas zu zersetzen; während dagegen der natürliche Gölth sich erst bei 300° zersetzte.

VI. Schlüsse.

Die beobachteten Erscheinungen, beim Hydrogel von CuO , die Entwässerung bei Temperaturen von 15 bis 50° und unter dem Einflusse von Alkali- oder Salzlösungen, — die dabei auftretenden Umsetzungen, — die Absorption von gelösten Substanzen im Hydrogel — diese Erscheinungen müssen vornehmlich dem kolloidalen Zustande desselben zugeschrieben werden. Wie andere Hydrogele (von SiO_2 , Al_2O_3 u. s. w.) enthält es im frischen Zustande eine große Menge Imbibitions-, resp. Absorptionswasser schwach gebunden in unbestimmten Molekelverhältnissen. Von bestimmten chemischen

¹ Journ. pr. Chem. BRESCIUS. (1871) 3, 272.

² Journ. pr. Chem. v. REMMELIN und E. A. KLOBBIE. (1892) 46, 527.

Hydraten ist noch keine Rede, und bleibt es noch ungewiss, ob schon ein chemisches Hydrat in demselben anwesend ist.

Es verliert in frischem Zustande das Wasser ganz oder fast ganz bei Temperaturen zwischen 15 und 50°, noch rascher unter dem Einflusse von Alkali u. s. w. Jedoch, wenn es schon von Anfang an unter Wasser bei 15° aufbewahrt, oder wenn es als Gallerte, auffolgend bei niedrigen Konzentrationen, der Gasphase ausgesetzt wird, dann erleidet es Modifikationen. Es wird dauerhafter und nähert sich allmählich dem Zustande und der Zusammensetzung des chemischen Hydrats $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Indem es unter fortwährend abnehmender Konzentration der Gasphase Wasser verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige Wasser stärker gebunden. Schliesslich kann es 1 Mol. Wasser noch bei einer Temperatur nahe an 100° festhalten und bietet dem Einflusse von Alkali- und Salzlösungen größeren Widerstand.

Der Gang der Entwässerung des Hydrogels ist also ein sehr komplizierter Prozess, welcher noch nicht unter mathematische Formeln zu bringen wäre. Die Bildung von chemischen Hydraten kann nicht daraus abgeleitet werden, das Monohydrat ($\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) vielleicht ausgenommen. — Der Entwässerungsgang weist vielmehr darauf hin, daß der Komplex ursprünglich eine „feste Lösung“ darstellt. Die Bildung von wirklichen Hydraten mit mehr als 1 Mol. H_2O unter anderen bestimmten Umständen ist damit nicht ausgeschlossen; jedoch der Übergang eines Hydrogels in ein chemisches Hydrat scheint im allgemeinen allmählich stattzufinden und ist uns in ihrem Wesen noch zu unbekannt, daß wir die Bildung eines Hydrats aus dem Hydrogel scharf unterscheiden könnten. Dasselbe gilt im allgemeinen vom Übergange einer „festen Lösung“ in eine chemische Verbindung.¹ Wenn das Hydrat von CuO (nach BECQUEREL, BÖTTGER u. s. w.) rein krystallinisch bereitet ist, so hat es von Anfang an die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist dauerhaft gegenüber Alkalien, Salzlösungen, Erhitzung bis 100° (unter Wasser oder trocken). Es kann ja sogar nach verschiedenen anderen Methoden amorph bereitet werden und diese Beständigkeit mehr oder weniger besitzen. Es läßt sich also annehmen, daß es durch eine geeignete Bildungsweise noch viel fester konstituiert zu erhalten ist.

¹ Auf diesen Gegenstand hoffe ich später zurückzukommen. Eine Untersuchung über Palladiumwasserstoff ist im Laboratorium im Gange.

Leiden, Anorgan.-chem. Laboratorium der Universität, November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Elektrische Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen von Kupferchlorid, von N. PUCHANOW. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 151—152.)

Das elektrische Leitungsvermögen wurde bei konstanter Temperatur, aber variierender Konzentration bestimmt, und die erhaltene Kurve, welche diese Abhängigkeit ausdrückt, zeigt dabei auffallende scharfe Veränderungen des Verlaufes. Bei verdünnten, blauen Lösungen wächst das Leitvermögen rasch mit wachsender Konzentration, und wenn die Lösung grün wird, wird die Zunahme des Leitungsvermögens geringer. Dabei erreicht das Leitvermögen ein Maximum und fällt von da an rasch, sobald die Farbe der Lösungen weniger gelbbraun wird. Blaue Lösungen enthalten höhere Hydrate des CuCl_2 , grüne Lösungen enthalten weniger gewässerte Formen, und am schlechtesten leiten die elektrisch braune, schon das wasserfreie Salz (dissoziierte Hydrate) enthaltende Lösungen.

Brauner.

Elektrisches Leitvermögen der Lösungen II., von D. KONOWALOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 192—201.)

Die Abhandlung behandelt Lösungen organischer Verbindungen.

Brauner.

Lösungswärme des zweifach gewässerten Lithiumbromids, von A. BODISK. (*Prot. d. russ.-phys. chem. Ges.* 25, 150—151.)

Krystalle von $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden durch langes Stehen einer gesättigten Lösung von Bromlithium über Phosphorpentoxyd erhalten. Ihre Lösungswärme beträgt $+1300$ cal., die Bildungswärme des wasserfreien $\text{LiBr} = +11350$ cal. und deshalb werden die zwei Moleküle H_2O , unter Bildung des festen Hydrats mit einer Wärmelösung von $+10050$ cal. gebunden. Ein Teil dieser Wärme wird zum Schmelzen dieses Hydrats beim Lösen verbraucht, und der Verfasser findet hierfür die Zahl $+2100$ cal.

Brauner.

Die Wirkungen mechanischer Kraft auf den elektrischen Widerstand von Metallen, von JAMES H. GRAY und JAMES B. HENDERSON. (*Proc. Roy. Soc.* 54, 283—300.)

Dissoziationsspannung als Zeichen der Individualität der chemischen Verbindungen, von W. KURILOFF. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 170—192.)

Außer den die Verbindung $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NH}_3$ betreffenden Versuchen (vergl. diese Zeitschr. 4, 467, wo „Elastizitäten“ statt „Elektrizitäten“ zu lesen ist) teilt Verfasser auch die Einzelheiten seiner Versuche über $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$ mit. Er gelangt dabei zu den folgenden, von den früheren teils abweichenden Schlüssen: 1. Die bei der Absorption von Ammoniak durch Ammoniumnitrat und Bromammonium entstehenden Flüssigkeiten besitzen alle Eigenschaften der Lösungen, ja auch die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten mit steigender Temperatur. 2. Wird das Lösungsmittel aus solchen Lösungen entfernt, so

scheiden sich die festen Körper: NH_4NO_3 , bzw. $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$ aus. 3. Wenn die genannten Flüssigkeiten durch Temperaturerniedrigung in feste Körper übergehen, so zeigen sie die Eigenschaften konstanter Verbindungen, und 4. können also diese Systeme zu gleicher Zeit sowohl die Eigenschaften der Lösungen, als auch die der konstanten Verbindungen besitzen. *Brauner.*

Über den Verlauf der chemischen Reaktion im homogenen Medium bei konstanter Temperatur, von W. KISTIAKOWSKY. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 145—150.)

Die Dissoziation des Wassers (zweite Mitteilung), von J. J. A. WYS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 514—523.)

Durch experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitsabnahme in der ersten Periode der Verseifung durch reines Wasser korrigiert Verfasser den früher (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 492) erhaltenen Wert, so daß nunmehr die Dissoziation des Wassers $= 0.14 \cdot 10^{-6}$ gesetzt wird. *Hofmann.*

Über das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn, ein Beitrag zur Lehre von den „festen Lösungen“, von F. W. KÜSTER. (*Zeitschr. physik. Chemie* 12, 508—513.)

Die Knicke der Hydrattheorie, von W. MEYERHOFFER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2475—2478.)

Verfasser erklärt das Vorhandensein der von PICKERING (*Ber.* 25, 1099, 1314, 1590) verfochtenen Knicke in den Kurven der Gefrierpunktserniedrigung auch ohne Heranziehung der elektrolytischen Dissoziationshypothese für unmöglich, da diese Kurven nichts weiter als Löslichkeitskurven seien; ferner müsse beim plötzlichen Entstehen eines neuen Hydrates in der Lösung bei Vergrößerung des Dampfdruckes bei der gedachten Temperatur im Momente des Verschwindens des letzten Stückchen Eises eine Dampfdruckverminderung auftreten, was nicht der Fall ist. Prinzipiell ließe sich übrigens jede Gefrierpunktsbestimmung durch eine Löslichkeitsbestimmung ersetzen, was zur Zeit an der Mangelhaftigkeit unserer Methoden für Erzielung konstanter Temperaturen scheitert. *Moraht.*

Über das Molekulargewicht des Wasserstoffsperoxydes, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. physik. Chemie* 12, 431—432.)

Übereinstimmend mit CARRARA, ORNDORFF und WHITE findet Verfasser in einer 0.4%igen wässerigen Lösung mittelst der Gefrierpunktserniedrigung Werte, welche der Formel H_2O_2 entsprechen.

Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Professors NASINI an der Universität zu Padua. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 498—507.)

I. G. CARRARA: **Über das Molekulargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds.** Mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung ergab sich die Formel H_2O_2 . Das Brechungsvermögen setzt sich additiv aus dem des Wassers und des Sauerstoffes zusammen.

II. F. ZECCHINI: **Atomrefraktionen der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht.**

III. Derselbe: **Über das Brechungsvermögen des Phosphors im freien Zustande, seiner Verbindungen mit den monovalenten Elementen oder Gruppen, sowie über das Brechungsvermögen der Phosphorsäure und ihrer Natriumsalze.** *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Beitrag zum Studium der Konstitution anorganischer Verbindungen
von A. WERNER und A. MIOLATI, (*Gazz. chim.* 1893, 8, 36).

In Anschluß an die wichtigen Veröffentlichungen von A. WERNER über die Konstitution anorganischer Verbindungen, *diese Zeitschr.* 8, 267—330, sowie an das Referat *dieser Zeitschr.* 5, 311 sei eingehend über die auf physikalisch-chemische Wege erhaltenen Resultate von WERNER und MIOLATI berichtet. Diese Autoren stellten, zur experimentellen Unterstützung der von WERNER geäußerten Ansichten Untersuchungen über das elektrische Leistungsvermögen der Lösungen von anorganischen Verbindungen an, und es wurde hiernach die Zahl der Ionen in welche die Salze in wässriger Lösung zerfallen sind, direkt abgeleitet.

Beim Luteokobaltbromid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, Rosekobaltbromid $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_5}{(\text{H}_2\text{O})})\text{Br}_2$ und Tetramminrosekobaltbromid $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_4}{(\text{H}_2\text{O})_2})\text{Br}_2$ zeigte sich, daß die Substitution von NH_3 durch H_2O die elektrische Leitungsfähigkeit so gut wie gar nicht verändert. Die Untersuchung von Bromopurpurekobaltbromid $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_5}{\text{Br}})\text{Br}_2$ und von Xanthokobaltbromid $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_5}{\text{NO}_2})\text{Br}_2$ ergab dagegen, daß die Leitungsfähigkeit durch den Austritt von 1 Mol. NH_3 oder H_2O eine sehr wesentliche Verminderung erleidet, die entsprechend dem Verschwinden eines der drei negativen Ionen etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Leitfähigkeit beträgt. Dadurch wird die Ansicht, daß die mit dem Metallatom direkt verbundenen negativen Reste nicht als Ionen funktionieren, bestätigt. Bei dem Bromid des Bromotetramminpurpurekobaltbromids $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_4}{\text{Br}})\text{Br}_2$ ändert sich die elektrische Leitungsfähigkeit sehr rasch und wird erst nach einiger Zeit konstant, wobei zugleich die Farbe der Lösung in rot übergeht: Es entsteht unter Eintritt von Wasser in das Molekül das Tetramminrosekobaltbromid $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_4}{(\text{H}_2\text{O})_2})\text{Br}_2$. Ähnlich verhält sich die Lösung des Bromopurpurekobaltbromides $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_4}{\text{Br}_2})\text{Br}$. Die anfangs hellgrüne Lösung wird allmählich rosa und gleichzeitig nimmt die elektrische Leitungsfähigkeit zu, indem aus hier Tetramminrosekobaltbromid unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O entsteht.

An nichtleitenden Salzen wurden untersucht: Triamminkobaltnitrit (ERDMAN Hexamminkobaltnitrit) $(\text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_6}{(\text{NO}_2)_3})$, Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlorid $\text{Pt} \frac{(\text{NH}_3)_6}{\text{Cl}_2}$, Platiniamminchlorid und Platinisemidiamminchlorid $\text{Pt} \frac{(\text{NH}_3)_4}{\text{Cl}_4}$. Die Leitungsfähigkeit für Hexamminkobaltnitrit ist eine äußerst geringe, entsprechend der Ansicht der Verfasser über die Konstitution, daß nämlich die drei Nitrogruppen am Co gebunden seien. Zum Vergleiche untersuchten sie Luteokobaltnitrit und Xanthokobaltnitrit, welche 40—50 mal größere Werte ergaben. A. WERNER hatte schon (l. c.) für die Salze des Platosemidiammins und des Platosammins die

Formel $\text{Pt} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_3 \\ \text{---} \text{NH}_3 \\ \diagdown \text{X} \end{array}$ vorgeschlagen, und die Untersuchung der elektrischen Leitungsfähigkeit bestätigt diese Ansicht.

Platosamminchlorid $\text{NH}_3 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{NH}_3$ ergab relativ hohe Werte, die jedoch lange nicht hoch genug sind, um die Ansicht zu rechtfertigen, daß die beiden Cl-Atome in wässriger Lösung als Ionen fungieren, wie dies nach der Formel von CLEVE und JÖRGENSEN zu erwarten wäre. (Das vergleichshalber untersuchte Platodiamminchlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ergab etwa 10mal höhere Zahlen.) So gut wie nichtleitend sind:



Für das ERDMANNSCHE Salz wurde von den Verfassern die Konstitution $(\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2)\text{K}$, für das COSSASCHE Salz die Formel $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)\text{K}$ bestätigt. Die Ergebnisse der Versuche deckten sich mit der Ansicht, wonach diese und ähnliche Salze sich in ein positives und ein negatives Ion spalten. Im Salze $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ müssen alle 4 Cl-Atome als Ionen fungieren können, was aus den gefundenen Werten für die elektrische Leitungsfähigkeit in der That zu entnehmen ist. Im Platindiamminchlorid $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}_2$ fungieren auch nach den vorliegenden Versuchsergebnissen nur 2 Atome Cl als Ionen. K_2PtCl_4 zerfällt in die Ionen PtCl_4 und 2K .
Sertorius.

Chemische Notizen und Reden von der Weltausstellung in Chicago.

(Journ. Amer. chem. soc. 15, 250—475.)

The Journal of the american chemical society veröffentlicht u. a. folgende Reden und Publikationen von der Weltausstellung in Chicago:

Chemische Notizen I. von J. H. LONG, 15, 250—260, II. 15, 312—321.

Die Entwicklung und Ausdehnung der Düngerindustrie, von CHARLES M. SHEPARD, 15, 321—343.

Ein Apparat zur Beschleunigung der Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen aufeinander, von GEORG LUNGE, 15, 361—373.

Gewisse bestimmte Fortschritte in der analytischen Chemie während der letzten Jahre, von ALBERT B. PRESCOTT, 15, 376—379.

Über chemische Energie, von W. OSTWALD, 15, 421—430.

Die Fundamente chemischer Theorie, von J. E. TREVOR, 15, 430—498.

Wie Chemie am besten gelehrt wird, von CH. F. MARBERY, 15, 463—475.

Oscar Piloty.

Der Ursprung des Sauerstoffes in der Erdatmosphäre, von T. L. PHIPSON. (Chem. News. 68, 45.)

Nach Ansicht PHIPSONS bestand die Atmosphäre unserer Erdkugel ursprünglich aus Stickstoff allein, während der atmosphärische Sauerstoff nur ein Produkt des vegetabilischen Lebens ist.

Moraht.

Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd, von P. F. SCHILOW. (Prot. d. russ. phys.-chem. Ges. 25, 293—294.)

Verfasser versetzt 3%iges Wasserstoffsuperoxyd mit Natriumkarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion und schüttelt die filtrierte Lösung wiederholt mit Äther aus. Die abgehobene ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade von

Äther nahezu befreit und der Rest des Äthers im Vacuum entfernt. Die erhaltenen Präparate sind frei von Mineralsäuren, reagieren aber trotzdem sauer und sind sehr beständig. Das spez. Gew. von zwei Präparaten betrug 1.1756 und 1.2000 und sie enthalten in 100 ccm 54 g oder 38.7 ccm H_2O_2 , resp. 79.57 g oder 54.8 ccm H_2O_2 . Platinschwamm veranlaßt stürmische Sauerstoffentwicklung.

Brauner.

Beiträge zur Kenntnis des Jodstickstoffes, von J. SZUHAY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1933—1945.)

Nach einem geschichtlichen Überblick über die zahlreichen über Jodstickstoff vorliegenden Arbeiten untersuchte SZUHAY das Produkt, welches durch die Einwirkung von überschüssigem wässerigen Ammoniak auf eine nahezu mit Jod gesättigte konzentrierte Jodkaliumlösung entsteht. Er findet, daß bei dieser Reaktion nur Jodstickstoff und Jodammon auftreten, und zwar entstehen je einer Hälfte des angewandten Jods. Die Analyse, durch Zersetzung des gebildeten Jodstickstoffes mit überschüssiger titrierter schwefliger Säure, ergab die Zusammensetzung HNJ_2 ; demgemäß ist die Reaktionsgleichung $3NH_3 + 4J = 2NH_4J + NHJ_2$. In diesem Jodstickstoffe läßt sich der Wasserstoff durch Silber ersetzen unter Bildung des Silbersalzes des Jodimids $AgNJ_2$; der Körper HNJ_2 steht wahrscheinlich den Säuren näher, als den Basen.

Moraht.

Die Hydrate der Jodwasserstoffsäure, von SPENCER UMFREVILLE PICKERIL (Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2307—2310.)

Die Hydrate $HJ \cdot 2H_2O$ (Schmp. —43°), $HJ \cdot 3H_2O$ (Schmp. —48°) und $HJ \cdot 4H_2O$ (Schmp. —36,5°), deren Existenz durch Knicke in den Gefrierpunktbestimmungen wässriger Lösungen angezeigt war, wurden in Krystallen erhalten.

Moraht.

Verfahren zur Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium, von K. ELBS. (*Journ. pr. Chem.* 48, 185—188.)

Verfasser hat das BERTHELOTSche Verfahren der Elektrolyse angesäuerter Sulfate derart verbessert, daß das genannte Salz nunmehr als leicht erhältliches Oxydationsmittel angesehen werden kann. Die Ausbeute beträgt ca. 65% der dem Stromverbrauche entsprechenden Menge. Die Sauerstoffabgabe des Salzes in saurer, alkalischer und neutraler Lösung entspricht genau der Gleichung $2NH_4SO_4 + H_2O = 2NH_4HSO_4 + O$.

Hofmann.

Zersetzung des Hydroxylamins unter dem Einflusse des Natronhydroxyds von S. KOLOTOW. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 295—296.)

Die Zersetzung ist vollständig und entspricht den folgenden Gleichungen:
1. $3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$. 2. $4NH_2OH = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$. 3. $3NH_2OH = 2NH_3 + HNO_2 + H_2O$. Unter der Annahme, daß als Zwischenprodukt ungesättigte salpetrige Säure entsteht: $2NH_2OH = NH_3 + HNO + H_2O$, versucht Verfasser dieselbe durch Oxydation von Hydroxylamin darzustellen. Dies gelang dem Verfasser mit Natriumhypobromit in alkalischer und durch Permanganat in saurer Lösung, wurde jedoch nur eine geringe Menge $AgNO_2$ erhalten: $NH_2OH + O = NHO + H_2O$. Vielleicht tritt auch die folgende Reaktion ein: $NH_2OH + HNO_2 = 2NOH + 2H_2O$ (WISLICENUS).

Brauner.

Über die Bildung der untersalpetrigen Säure, von S. TANATAR. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 372—345.)

Verfasser erhält die Salze der untersalpetrigen Säure durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin.

Brauner.

Über die Schmelzpunkte anorganischer Salze, von VICTOR MEYER und WALTHER RIDDLE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2443—2451.)

Verfasser bestimmten mittelst des von VICTOR MEYER und FREYER früher benutzten Luftthermometers aus Platin, das für hohe Temperaturen anstatt mit Luft mit Stickstoff gefüllt war, die Schmelzpunkte einer Reihe der bekanntesten anorganischen Salze und fanden:

Substanz	Schmelzpunkt
Chlor-Natrium	851° C.
Brom-Natrium	727° C.
Jod-Natrium	650° C.
Chlor-Kalium	766° C.
Brom-Kalium	715° C.
Jod-Kalium	623° C.
Pottasche	1045° C.
Soda	1098° C.
Borax	878° C.
Schwefelsaures Natrium	843° C.
Schwefelsaures Kalium	1073° C.

Moraht.

System der Halogensalze auf Grund der Theorie der chemischen Formen, von F. FLAWITZKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 223—262.)

Eine interessante Abhandlung theoretischen Inhaltes. Vergl. *diese Ztschr.* 8, 81.

Brauner.

Hydrate des Chlor- und Bromlithiums, von A. BOGORODSKY. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 316—341.) Die bereits bekannten, aber nicht näher studierten Salze $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden vom Verfasser bereitet und näher studiert. Außerdem wurden die Hydrate des Bromids: $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Aus der umfangreichen Abhandlung entnehmen wir folgendes: Alle Hydrate geben übersättigte Lösungen und sind sehr hygroskopisch. Sie besitzen die folgenden Schmelzpunkte:

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 98°	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 21.5°
$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 115°	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 44°

Ein Vergleich mit den Zersetzungstemperaturen der Hydrate von NaCl , NaBr und NaJ (siehe Tafel auf S. 340) zeigt, daß die Beständigkeit der Hydratformen und die Leichtigkeit ihrer Bildung von den Chloriden zu den Jodiden zunimmt. Aus der Tafel ergibt sich auch bei der Betrachtung der Löslichkeitskurven der Haloide des Li und Na, wie sich aus dem die Löslichkeit repräsentierenden Verlaufe der Kurven die Existenz der Hydrate ausdrückt, ferner die Zusammensetzung der Kurven aus einzelnen Teilen, und endlich, wie sich der Löslichkeitscharakter bei dem Übergange von den Chloriden zu den Jodiden und vom Lithium zum Natrium verändert. In Anbetracht der Nähe des Problems der Hydrate zu dem der Lösungen behandelt der Verfasser diese beiden Fragen und betrachtet die Löslichkeit als eine Eigenschaft, welche ein gegebenes Hydrat zu charakterisieren im stande ist, wobei er annimmt, daß die Hydrate als solche in Lösungen existieren können.

Brauner.

Über fünffach gewässertes Jodkalium und Bromkalium, von J. PANFILOW.
(*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 262—275.)

Im Jahre 1883 wurden von DE COPPET die Hydrate $\text{NaJ} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ flüchtig erwähnt. Der Verfasser findet, daß beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von Natriumjodid zuerst das Salz $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisiert, wenn man die Lösung mehrere Wochen im Exsiccator einer Temperatur von -15° bis -20° aussetzt. Bei weiterer Temperaturerniedrigung erstarrt die Mutterlauge von dem zweifach gewässerten Salze zu einem Krystallbrei. Trägt man nun in eine auf -14° gekühlte Lösung von 100NaJ in $50\text{H}_2\text{O}$ ein Partikelchen des genannten Krystallbreies ein, so schießen Krystallnadeln des Salzes $\text{NaJ} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ an, und die Temperatur steigt auf -13.5° . Dies ist der Schmelzpunkt des fünffach gewässerten Salzes. Das zweifach gewässerte Salz schmilzt bei -64.3° .

Aus einer im Exsiccator dem starken Froste ausgesetzten gesättigten Lösung von Bromkalium krystallisierte das Salz $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in kurzen, denen des $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ähnlichen Prismen. Das Salz schmilzt bei $+50^\circ$. Die Mutterlauge vom vorigen Salze liefs selbst nach zweiwöchentlichem Stehen bei starkem Froste nichts auscheiden; erst infolge einer Erschütterung erstarrte sie zu einem Krystallbrei. Diese Krystalle in eine stark abgekühlte Lösung des Bromids gebracht, veranlassen die Bildung von langen Krystallen des Salzes $\text{NaBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ihr Schmelzpunkt liegt bei -24.5° bis -25° . Aus einer überkühlten Lösung veranlaßt ein Krystall des Salzes $\text{NaJ} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ die Bildung von $\text{NaBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, was auf den Isomorphismus beider hinweist. Beim Schmelzen von $\text{NaBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich das Salz $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Es wird noch auf die Ähnlichkeit der Formen $\text{RX} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dieser Salze und der unzersetzt destillierenden wässerigen Säuren hingewiesen.

Brauner.

Übersättigte Lösung des Gipses, von A. POTILITZIN. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 201—207.)

Durch Erhitzen des Gipses $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in feuchter Luft bei $60-65^\circ$ erhält Verfasser nach einigen Tagen das Salz $2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, und in kürzerer Zeit tritt die Bildung des halb gewässerten Salzes ein bei 100° . (Dieses Salz wurde durch Erhitzen von gesättigten Lösungen des Gipses auf 150° in zugeschmolzenen Röhren von HOPPE-SEYLER, Le CHATELIER und HAUNAY erhalten, aber nicht studiert.) Bei 120° , 160° und 180° entwässerter Gips zieht in der Luft so viel Feuchtigkeit an, daß das Salz $2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ gebildet wird: bei Glühhitze entwässerter Gips besitzt diese Fähigkeit nicht mehr. Das halb gewässerte Salz verliert in trockener Luft sein Wasser nicht. Im Salze $2\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind alle Wassermoleküle nicht in gleicher Weise gebunden. Das erste Mol. H_2O wird mit einer Wärmetonung von $+3.2\text{Cal}$, die übrigen drei mit je $+2.03\text{Cal}$ gebunden. Die Existenz zweier Hydrate des Calciumsulfats erklärt, wie Verfasser bemerkt, die Eigenschaft des Gipses, übersättigte Lösungen zu bilden, und diese betrachtet Verfasser als die Lösung eines Gemisches verschiedener Hydrate. Verfasser erblickt hierin eine Bestätigung der von ihm vor mehreren Jahren (*ibidem* 21, 258) aufgestellten Regel: daß nur solche Körper übersättigte Lösungen geben können, welche unter den Bedingungen des Versuches entweder mehrere Hydrate bilden, oder in verschiedenen Modifikationen existieren.

Brauner.

Über halbgewässertes Calciumsulfat, von A. POTILITZIN. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 207—210.)

Das in voriger Abhandlung beschriebene halb gewässerte Salz geht in

sphäre in das gewöhnliche, zweifach gewässerte über, aber diese
ung ist verschieden je nach der Temperatur, bei welcher der Gips
rde.

Brauner.

lösliche, kolloidale Modifikation des Baryumsulfats, von
HNER. (*Chem.-Ztg.* 17, 878.)

lischen einer 40%igen Baryumacetatlösung mit einer 60%igen
atlösung in den zur doppelten Umsetzung geeigneten Mengen
kleisterartige, durchsichtige Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz
abschied. Ebenso wurde aus dem Filtrat durch Wasserzusatz
gefällt.

Hofmann.

rkommen von Cyanonitrid des Titans in Ferromangan, von
Hogg. (*Chem. News.* 68, 163.)

Ferromangan, wie es in der Stahlindustrie verwandt wird, finden
n (höchstens 0.032%) minimale Krystalle von Titan-Cyanonitrid,
ew. zwischen 4.1 und 5.1 und Titangehalt zwischen 60.5 und 79.8%

Moraht.

des Eisenvitriols, von M. TICHWINSKY. (*Journ. d. russ. phys.-
Ges.* 25, 311—315.)

an einen schwachen Strom (0.1—0.3 Volt) durch eine 3%ige Lösung
iol zwischen Eisenelektroden unter Lichtabschluss passieren, so
sung, zahlreichen Analysen zufolge, das basische Salz $\text{FeSO}_4 \cdot \text{FeO}$.
irkung von Licht findet Ausscheidung von Fe(OH)_2 statt. Infolge
der genannten Verbindung ist die Gewichtszunahme der Kathode
die Abnahme der Anode, und die Zersetzung der Lösung ist be-
r Bildung einer löslichen Verbindung, welche mehr Metall enthält,
inglich in der Lösung vorhandene Salz. Ähnliche Verhältnisse sind
Quecksilberlösungen und von CINTOSELLI und HÜBL bei der Elektro-
ferlösungen unter Anwendung von Elektroden aus den betreffenden
achtet worden.

Brauner.

analytische und angewandte Chemie.

eis des Ammoniaks mit NESSLERSchem Reagens, von B. NEU-
(*Chem.-Ztg.* 17, 880.)

assen sich selbst Spuren von NH_3 auch in alkoholischen Lösungen
hem Reagens nachweisen, entgegen den Angaben von DE KONINCK.
stimmungen in Nitraten, sowie eine einfache neue Modi-
n zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Gemischen von
en mit anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen,
SCHENKE. (*Chem.-Ztg.* 17, 977.)

der freien Säure in Lösungen von Oxydsalzen der Schwer-
e, von F. HOFFMANN. (*Chem.-Ztg.* 17, 1318.)

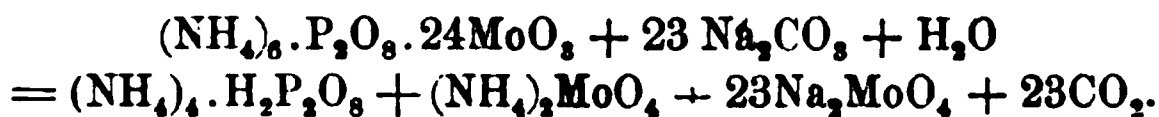
lethode zur quantitativen Bestimmung des gelben (gewöhn-
Phosphors, von J. TÓTH. (*Chem.-Ztg.* 17, 1244.)

ahiert mit CS_2 , schüttelt die Lösung mit AgNO_3 und bestimmt die
e, nach der Oxydation des Phosphorsilbers mit Salpetersäure.

Hofmann.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des gelben Niederschlages mit Normalalkali, von HENRY PEMBERTON JR. (*Journ. Amer. chem. soc.* 15, 382—395.)

Verfasser verdünnt die salpetersaure Lösung des Phosphates, ohne vorher zur Trockne zu verdampfen, auf 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung, welche nicht filtriert zu werden braucht, werden mit NH_3 neutralisiert und dann wieder mit 5 ccm HNO_3 , spez. Gew. 1.4, angesäuert. Darauf fügt man 10 ccm gesättigte NH_4NO_3 -Lösung hinzu und verdünnt auf 50—75 ccm. Die kochend heisse Flüssigkeit wird mit Ammoniummolybdatlösung versetzt in 5 ccm-Portionen, bis keine Fällung mehr eintritt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird mitsamt dem Filter im Becherglase mit Normalalkali behandelt, der Überschuss an Alkali mit Normalsalzsäure zurücktitriert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Piloty.

Über die Trennung des Kupfers vom Kadmium durch die Jodid-Methode, von PHILIP E. BROWNING. (*Amer. Journ. Science (Sill.)* [3] 46, 280—283.)

Es empfiehlt sich zur Trennung beider Metalle, das Kupfer durch Jodkalium in nicht zu grossem Überschuss zu fällen, zur Trockne zu dampfen und nach dem Aufnehmen mit Wasser, Filtrieren, Waschen und Trocknen bei 120—150° als Jodür zu wägen und dann das Cadmium im Filtrat durch Na_2CO_3 zu fällen und als Oxyd zu wägen. Die Löslichkeit des Kupferjodürs in Jodkalium ist minimal und die Bestimmung des Cadmiums genau, wenn auf Asbest filtriert wird.

Morahl.

Über Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd. V. Mitteilung: Verhalten von Kupferlösungen, von PAUL JANNASCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2329—2331.)

Es gelang nicht, aus einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung, die frei von überschüssigem Ammon sein muss, das Kupfer als Hyperoxydhydrat quantitativ zu fällen. Bemerkenswert ist folgende Reaktion, bei welcher nacheinander alle drei Oxydationsstufen des Kupfers auftreten. Man fällt eine Kupfervitriollösung mit überschüssiger Natronlauge, löst in Weinsäure und fällt mit H_2O_2 als Hyperoxydhydrat. Beim Erwärmen löst sich der Niederschlag, die Lösung wird dunkel sammetgrün, dann blau und scheidet schliesslich Kupferoxydul ab.

Morahl.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd; VI. Mitteilung: Die Trennung von Blei und Kupfer, von P. JANNASCH und J. LESINSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2331—2334.)

Man fällt aus den Nitraten, dargestellt aus 0.5 gr. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.3 gr. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ durch Lösen in HNO_3 , das Blei mit einer Mischung von 60 ccm H_2O_2 (mindestens 2%ige Lösung) und 20 ccm konz. NH_3 in der Kälte, fügt 5 ccm einer gesättigten Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hinzu, filtriert, wäscht mit einer Mischung von 1 Vol. H_2O_2 , 1 Vol. konzentrierter NH_3 und 6—8 Vol. H_2O , dann mit warmem (80°) verdünnten NH_3 (1 Vol. auf 8 Vol. H_2O) und zuletzt mit warmem Wasser. Den getrockneten Niederschlag wird durch HNO_3 in Nitrat verwandelt und schliesslich als Oxyd gewogen. Bei reichlichem Überschuss von H_2O_2 fällt das Bleihyperoxyd

hydrat in weissen perlmutterglänzenden Blättchen aus, was bei der Trennung keinen Unterschied macht. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird zur Verjagung der Ammonsalze eingeeengt, mit H_2SO_4 eingedampft, verdünnt, das Kupfer mit H_2S gefällt und als Oxyd gewogen. *Moraht.*

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd; VII. Mitteilung: Die Trennung des Bleies von Zink und Nickel, von P. JANNASCH und J. LESINSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2234—2236.)

Nitrate, bereitet durch Lösen von 0.5 gr. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.3 gr. ZnO in HNO_3 , wurden mit einer Mischung von 40 ccm H_2O_2 (2—3% ig) und 15 ccm konzentrierter NH_3 , sowie 5 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung in der Kälte versetzt, der Bleiniederschlag abfiltriert, mit verdünntem NH_3 und dann mit kaltem Wasser gewaschen und, wie im vorigen Referat beschrieben, behandelt. Das Filtrat wird zur Verjagung der Ammonsalze eingeeengt, mit NaOH gekocht, mit HCl angesäuert, mit Na_2CO_3 gefällt und als ZnO bestimmt. Zur Trennung von Nickel fällt und behandelt man das Blei, wie oben (Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ist unnötig), dampft das Filtrat zur Trockne, versetzt mit HCl , trocknet nochmals, nimmt mit H_2O auf, filtriert und fällt in der Wärme entweder mit 4 g Hydroxylamminchlorid und 60—70 ccm 15%iger Natronlauge, oder mit letzterer allein. *Moraht.*

Flammenspektren bei hohen Temperaturen, Teil I.: Knallgas-Lötrohr-Spektren, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* 54, 5—7.) Vergl. diese *Zeitschr.* 5, 318. Ref.

Lampe für konstante monochromatische Flammen, von H. W. WILEY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 121—123.)

Ein verbesserter Extraktionsapparat, von H. W. WILEY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 123—126.) Vergl. Figuren im Original.

Ein Wort über Extraktionsapparate, von J. TSCHERNIAC. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2359.)

Verfasser weist die Mängel, die HAGEMANN an dem von ihm beschriebenen Apparate zu finden glaubte, als nicht vorhanden zurück. *Moraht.*

Extraktionsapparat zur Analyse von in Wasser gelösten Gasen, von EDGAR B. TRUMAU. (*Chem. News.* 68, 170.)

Zur Veranschaulichung des Apparates ist die Figur im Original nicht zu entbehren. *Moraht.*

Ein neuer Wägeapparat, von H. SCHWEITZER. (*Journ. Amer. chem. Soc.* 15, 190—191.)

Entwurf eines Wasserbades, von A. W. NIBELIUS. (*Journ. Amer. chem. soc.* 15, 374—375.)

Zur HÜBLschen Jodadditionsmethode, von W. FAHRION. (*Chem.-Ztg.* 17, 1100.)

Chrombestimmung im Ferrochrom, von J. SPÜLLER und S. KALMAN. (*Chem.-Ztg.* 17, 880 und 1207.)

Titration chlorhaltiger, alkalischer Laugen, von C. ULLMANN. (*Chem.-Ztg.* 17, 1208.)

Schnelle Methode zur Bestimmung von Mangan in Manganbronze, von JESSE JONES. (*Journ. Amer. chem. soc.* 15, 414—415.) *Piloty.*

Über die Metallurgie des Bleis, von J. B. HAUNAY. (*Chem. News.* 67, 291.)

Kurzer Auszug aus einer größeren vor der Royal Society verlesenen Abhandlung, dessen Inhalt sich nicht im Referat wiedergeben läßt. *Moraht.*

Chemische und physikalische Untersuchung von Portland-Cement,

THOS. B. STILLMAN. (*Journ. amer. chem. Soc.* 15, 181—190.)

Neue Methoden der Düngieranalyse, herausgegeben von EDWIN J. HALL

(*Journ. amer. chem. Soc.* 15, 217—221.)

Zusammenstellung kürzlich veröffentlichter Methoden.

Unterschied zwischen Eisen als Pyrit oder Oxyd für die Handels-

analysen von mineralischen Phosphaten, von H. H. B. SHEPHERD

(*The Analyst* 18, 261—269.)

Verfasser weist auf die abweichenden Resultate hin, zu welchen die verschiedenen Analytiker bei der Analyse von Mineralphosphaten gelangten, je nachdem sie auf den Umstand, daß das Eisen in Form des schwerer löslichen Pyrits oder als Oxyd vorliegt, Rücksicht nehmen, oder nicht.

Piloty.

Mineralogie und Krystallographie.

Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat: Schönit und Kalium-

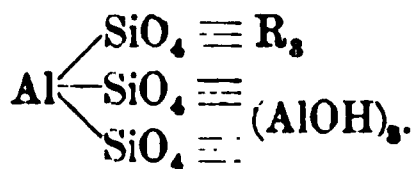
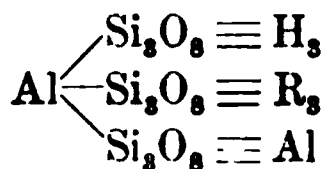
astrakanit, von J. K. VAN DER HEIDE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12

416—430.)

Über einige Mineralien aus den Manganminen von St. Marcel, in Piemont-

Italien, von S. L. PENFIELD. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 288—295)

Die chemische Analyse des aus obigem Fundort stammenden Alurgits ergab als wahrscheinliche Formel für das Mineral $R_2(AlOH)_2Si_4O_{11}$ (R zu gleichen Teilen MgOH, K und sehr wenig H) oder, als Metasilikat geschrieben, $HR_2(AlOH)AlSi_4O_{10}$. Nach CLARKES Theorie (*diese Zeitschr.* 1, 263) wäre es eine Verbindung folgender Moleküle im Verhältnis 1:1:



Der natriumreiche Pyroxen aus derselben Gegend, oder Jadeit, erwies sich von der Zusammensetzung:

Diopsid	$MgCa(SiO_3)_2$	28.8%
Jadeit	$NaAl(SiO_3)_2$	35.7%
Acmit	$NaFe(SiO_3)_2$	32.5%
?	$NaMn(SiO_3)_2$	3.0%

Der piemontesische Violan enthielt in 100 Teilen

Diopsid	$MgCa(SiO_3)_2$	90.8%
Jadeit	$NaAl(SiO_3)_2$	4.1%
Acmit	$NaFe(SiO_3)_2$	2.4%
?	$NaMn(SiO_3)_2$	2.7%

Morant.

Mineralogische Notizen, von W. E. HIDDEN. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46,

254—257.)

Beschreibung der seltenen Mineralien: Durchsichtiger Xenotim aus Alexander County, North Carolina, Jarosit aus den Jarilla Mts., Doña Ana Co., New Mexico

und grüner Xenotim aus dem Brindletown-Golddistrikt von Burke County, North Carolina. Von letzterem, der in heißer Salzsäure löslich ist, wird auch die chemische Analyse gebracht.

Moraht.

Ein neuer Meteorit von Hamblen County, Tennessee, von L. G. EAKINS.
(*Amer. J. science (Sill.)* [3] 46, 283—285.)

Der Meteorit bestand nach der Analyse zu gleichen Teilen aus Nickeleisen von der Zusammensetzung Fe 90.92%, Ni 7.71%, Co 0.80%, P 0.19%, S 0.04% und Silikaten. Die in Salzsäure löslichen, sowie die in Salzsäure unlöslichen Silikatmengen besaßen die Zusammensetzung RAl_2SiO_6 , und zwar entspricht bei ersteren $R = Ca, Fe$, bei letzteren $R = Mg, Fe$.

Moraht.

Bücherschau.

Handbuch der Stereochemie, unter Mitwirkung von PAUL WALDEN, herausgegeben von C. A. BISCHOFF. I. Band. Frankfurt am Main. Verlag von H. Bechold. Preis 14 Mark.

Ogleich die stereochemische Forschung sich bis jetzt besonders an dem Studium organischer Verbindungen entwickelt hat, dürfte die allgemeine Bedeutung, welche sie für die Entwicklung unserer Vorstellungen von den Atomen überhaupt besitzt, es rechtfertigen, wenn auch an dieser Stelle von dem obengenannten Werke Notiz genommen wird.

In den letzten Jahren sind zwar mehrere Monographien über Stereochemie erschienen, es fehlte aber an einem Werke, welches neben einer ausführlichen, die gesamte Litteratur heranziehenden Darstellung der stereochemischen Lehren auch das in zahlreichen Abhandlungen verstreute und eingestreute, experimentelle Material in gleicher Ausführlichkeit und in systematischer Anordnung darbot, das somit nicht nur als Lehr-, sondern auch als Handbuch dienen konnte. Der erste Teil eines solchen Werkes liegt in dem ersten Bande des BISCHOFFSchen Handbuches vor uns. Nachdem, der historischen Entwicklung folgend, die zahlreichen Hypothesen und Theorien der Stereochemie im allgemeinen Teile behandelt worden sind, werden in der ersten Abteilung des speziellen Teiles die Beziehungen zwischen optischem Verhalten und räumlicher Anordnung der Atome erörtert, unter Anführung aller hierbei irgend in Betracht kommenden Verbindungen und Angabe aller für unseren Zweck wichtigen Konstanten. Die zweite Abteilung des speziellen Teiles, dessen Anfang noch in dem vorliegenden Bande enthalten ist, bringt eine Zusammenstellung aller geometrisch isomeren Verbindungen in systematischer Anordnung.

Bei der übersichtlichen Anordnung des Stoffes und der Vollständigkeit der Litteraturangaben wird das Werk jedem Chemiker hochwillkommen sein.

Johannes Thiele.

Darstellung von Chlor- und Salzsäure, unabhängig von der Leblanc-Soda-Industrie. Eine Zusammenstellung der in Vorschlag gebrachten Verfahren, von N. CARO. Mit 33 Figuren. Berlin 1893. Robert Oppenheim. (Gustav Schmidt.) Preis 3 Mark.

Es sind ungefähr 140 Darstellungsweisen von Chlor in vorliegendem Buche zusammengefaßt, das die vielen diesbezüglichen Arbeiten in übersichtlicher Form

wiedergibt. Diese Zusammenfassung wird deshalb für viele technische Kreise ein praktisches Hilfsmittel darbieten. *Krüs.*

Anleitung zu elektrochemischen Versuchen, von Dr. FELIX OETTEL. Mit 26 Figuren im Text. Freiberg i. S. Verlag von Craz & Gerlach. (Joh. Stettner.) Preis 4 Mark.

Diese Anleitung ist wesentlich für den in der Praxis stehenden Chemiker bestimmt und nicht als Lehrbuch für Studierende zu betrachten. Im einleitenden Abschnitte über Beschaffung, Messung und Regulierung des Stromes ist auch in diesem Buche auf die Vorzüge der Accumulatoren vor den Batterien im allgemeinen hingewiesen. An dieses erste Kapitel schliessen sich an: Besprechung der instrumentellen Hilfsmittel bei elektrochemischen Versuchen, der allgemeinen Erscheinungen bei der Elektrolyse. Ferner sind einige Vorversuche, sowie die Berechnung des Kraftbedarfes geschildert, worauf ein „praktischer Teil“, sowie Tabellen folgen. Es ist die Anleitung durchweg vom Standpunkte des technischen Chemikers, und zwar in vorzüglicher und klarer Weise gegeben, so daß diese kleine Werk in manchen chemischen Fabriken und in Hüttenwerken sehr willkommen sein wird. *Krüs.*

Physikalisch-chemische Tabellen, unter Mitwirkung von Dr. C. BARUS, BLASCHKE, Dr. E. HEILBORN, Prof. Dr. H. KAYSER, Dr. E. LESS, Dr. L. LÖWENHERZ (†), Dr. W. MARCKWALD, Prof. Dr. G. NEUMAYER, Dr. E. RIMBACH, Dr. K. SCHEEL, Dr. O. SCHÖNROCK, Dr. F. SCHÜTT, Dr. H. TRAUBE, Dr. W. TRAUBE, Dr. B. WEINSTEIN, herausgegeben von Prof. Dr. H. LANDOLT und Prof. Dr. R. BÖRNSTEIN. Zweite, stark vermehrte Auflage. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1894. Preis geb. 24 Mark.

Die LANDOLT-BÖRNSTEINSchen Tabellen sind seit zehn Jahren der beste Ratgeber zum Nachschlagen physikalisch-chemischer Konstanten gewesen, so daß dieselben dem Referenten beim chemischen Arbeiten fast unentbehrlich erscheinen. Auch bedarf es keines Hinweises auf den Wert dieser Tabellen; derselbe ist allseitig anerkannt. Es soll jedoch nicht verfehlt werden, auch an dieser Stelle auf das Erscheinen der zweiten Auflage aufmerksam zu machen; es schließt dieses wertvolle Werk, das in der ersten Auflage die bis zum Jahre 1883 erschienene Litteratur berücksichtigte, jetzt alle bis 1893 veröffentlichten, wirklich wichtigen, physikalisch-chemischen Daten ein. Bei der außerordentlichen Entwicklung der physikalisch-chemischen Forschung im letzten Jahrzehnt ist somit eine große Vermehrung des für die Tabellen vorliegenden Materiales und daher eine Vergrößerung des Umfanges der Tabellen eingetreten. *Krüs.*

Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHELM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

A.
Reinigung, s. u. Eisen-
ckner, Verhalten gegen
Veley) 97 R.
Magnesia - Schiefer
ay) 408 R.
erfreie, Isomorphismus
09 R.
spektralanalytisches Ver-
ogel) 56.
immung freien Alkalis
igen Laugen (C. Ull-
l.
ite, Bestimmung ihres
s (M. G. Favrel) 404 R.
omate, Technologie
ann) 101 R.
Elektrolyse (C. Arr-
.
Smyth jr.) 408 R.
spektralanalytischer
Vogel) 53.
onsprozefs, beein-
h Reibungselektrizität
s) 316 R.
Nachweis mit Nefslers-
ns (B. Neumann) 491 R.
ersulfat, Herstellung
3 R.
latinchlorid, Ver-
arkem Druck (M. Carey
Ursache der schwarzen
uzi) 98 R.
pelhalogenverbindungen
m s. u. Rubidium.

Antimon, elektrolytische Trennung
von Cadmium 203, 205, von Kupfer
202, von Quecksilber 209, von
Wismut 207 (S. L. Schmucker).
-- Trennung von Arsen (M. L. Belzer
und F. Neher) 404 R.
— Trennung von Blei (P. Jannasch
und W. Remmler) 249 R.
— Verhalten gegen Salzsäure (A. Ditte
und R. Metzner) 241 R.
Antimon und Verbindungen,
spektralanalytisches Verhalten (O.
Vogel) 61.
Antimonchlorosulfate (L. Ouvrard)
241 R.
Antimonige Säure, Bestimmung in
Brech Weinstein (St. Györy) 404 R.
Antimonojodosulfide (L. Ouvrard)
315 R.
Antimontrisulfid, schwarzes (C. A.
Mitchell) 315 R.
Antimonzinnlegierungen, Er-
starren (W. Küster) 485 R.
Apatit, spektralanalytisches Verhalten
(O. Vogel) 59.
Apparate:
Apparat zur Analyse von Hydrazin-
salzen (J. Peterson) 6.
— zur Bestimmung der Halogene (P.
Jannasch und K. Aschoff) 9.
— zur Einwirkung von Luft auf
Flüssigkeiten (G. Lunge) 487 R.
— zur elektrolytischen Darstellung
der Alkali- und Erdalkalimetalle
(W. Borchers) 406 R.
— zur Extraktion von in Wasser gelös-
ten Gasen (Edgar B. Trumeau) 493 R.

- Apparat zur Konzentration der Schwefelsäure (G. Siebert) 251 R.
- zur Untersuchung d. Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern (R. W. Phookan) 69.
 - zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Stickstofftrioxyds mit Wasser (L. Marchlewski) 89.
 - Barothermoskop (F. Salomon) 251 R.
 - Destillieraufsatz (L. L. de Koninck) 251 R.
 - Extraktionsapparat (W. D. Horne) 406 R.
 - — (H. W. Wiley) 493 R.
 - Extraktionsapparate (J. Tscherniac) 493 R.
 - Gasvolumeter (F. Gantter) 406 R.
 - Hahn für Vacuumexsiccatoren (O. Ernst) 251 R.
 - Kohlensäureapparat von Lunge und Marchlewski, modifiziert von Lunge 251 R.
 - Kolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaar (H. Krüfs) 325.
 - Laboratoriumspresse (O. N. Witt) 251 R.
 - Lampe für konstante monochromatische Flammen (H. W. Wiley) 493 R.
 - Photometer zur Messung der Intensität verschieden gefärbten Lichtes (A. M. Mayer) 398 R.
 - Prismenpaar nach Lummer-Brodhun 326 C.
 - Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° (O. Mahlke) 318 R.
 - Regenerativgasofen (G. Rigot) 102 R.
 - Rührapparat (Oscar Textor) 318 R.
 - Rührwerk (O. N. Witt) 251 R.
 - Schwefelwasserstoffapparat (L. L. de Koninck) 405 R.
 - Thermometer mit Quecksilber für bis 550° C. M. v. Recklinghausen 251 R.
 - Thermostat für Temperaturen von 50—300° (A. Mahlke) 102 R.
 - Waagen, analytische; Reiterisierung A. K. Marke 406 R.
 - — hydrostatische (F. Sartorius) 406 R.
- Apparat, Wägeapparat (H. Schweitzer) 493 R.
- Wasserbad (A. W. Nibelius) 493 R.
- Aragonit, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 55.
- Argyrodit, Zusammensetzung (S. L. Penfield) 407 R.
- Arsen, elektrolytische Trennung von Cadmium 205, von Kupfer 202, von Quecksilber 209, von Wismut 206, 207 (S. L. Schmucker).
- Fällung als Pentasulfid (F. Neher) 404 R.
 - Trennung von Antimon (M. L. Belzer, F. Neher) 404 R.
 - Trennung von Blei (F. Neher) 404 R.
 - Trennung von Wismut (F. Neher) 404 R.
- Arsenchlorosulfüre (L. Ouvrard) 241 R.
- Arsensäure, Verhalten in alkalischer Lösung gegen Zink (John Clark) 101 R.
- Arsenite, der Alkalien, volumetrische Bestimmung (G. Favrel) 101 R.
- Arseniodosulfide (L. Ouvrard) 315 R.
- Arsenprobe nach Reinsch, Verbesserung (John Clark) 100 R.
- Arsentrioxyd (Fowlersche Lösung) Gehaltsbestimmung (St. Györy) 404 R.
- Verbindungen mit Schwefeltrioxyd (A. Stavenhagen) 99 R.
- Asbest, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 59.
- Atmosphäre der Erde, Gehalt an Sauerstoff (T. L. Phipson) 487 R.
- Atomgewichte nach Stafs, besprochen von J. D. van der Plaats 239 R.
- Atomrefraktion für Strahlen von unendlicher Wellenlänge (R. Nasini) 95 R.
- Augit, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 59.
- Axinit, Borsäuregehalt (O. Vogel) 59.

chemische Formel (H. k) 323 R.

Disano (A. Affret und F. Gou- 23 R.

B.

Flammenspektrum (J. M. id F. Valenta) 405 R.

um in der Leuchtgassauer- me (O. Vogel) 47.

ung von Strontium und Cal- .. Fresenius) 100 R.

hexametaphosphat (H. 33.

sulfat, Behandlung bei der (J. J. Phinney) 100 R.

Modifikation (G. Buchner)

superoxyd, Molekularge- W. R. Crudorff und J. White)

de, Darstellung aus Beryll Gibson) 240 R.

xylaminzinkkarbonat Ischmidt und K. L. Syngros) k.

re, quantitative Bestimmung destillation (P. Jannasch und off) 12.

pelhalogenverbindungen mit (Ch. H. Hertey) 99 R.

urgie (J. B. Haunay) 493 R.

um in der Sauerstoffleucht- ne (O. Vogel) 48.

ung von Arsen (F. Neher)

a Kupfer mittelst Wasser- roxyds (P. Jannasch und sky) 492 R.

Silber (P. Jannasch) 249 R.,

Zink und Nickel mittelst toffsuperoxyd (P. Jannasch Lesinsky) 493 R.

. Zinn und Antimon (P. 1 und W. Remmler) 249 R.

oniumchloride (Wyatt W. 315 R.

Bleihexametaphosphat (H. Lüdert) 29.

Bleimineralien, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 60.

Bleitetraacetat (A. Hutchinson und W. Pollard) 401 R.

Bleitetrachlorid (Darstellung (H. Friedrich) 98 R.

Bor, Atomrefraktion (A. Ghira) 95 R.

— Bestimmungsmethoden (H. Moissan) 101 R.

— ultraviolettes Linsenspektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 405 R.

— Verhalten im elektrischen Flamm- bogen (H. Moissan) 400 R.

Borax, Grundlage der Acidimetrie (Th. Sulzer) 404 R.

— Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.

Borbromid, Verbindungen mit Phos- phorbromiden (Tarible) 240 R.

Borkarbid (Otto Mühlhäuser) 92.

Borsäure, Spektrum in der Leucht- gassauerstofflamme (O. Vogel) 48.

Brechweinstein, Haltbarkeit titrier- ter Lösungen (H. Gruener) 404 R.

Bromborate des Eisens und Zinks (G. Rousseau und H. Allaire) 240 R.

Bromwasserstoff, Hydrate (Sp. U. Pickering) 239 R.

Brom, Bestimmung in Salzsoolen und Mutterlaugen (P. Jannasch und K. Aschoff) 8.

— Trennung von Jod und Chlor (P. Jannasch und K. Aschoff) 8, (W. S. Macnair) 402 R.

— flüssiges, Absorptionsvermögen für Licht (Ch. Camichel) 310 R.

C.

Cadmium, Doppelhalogenverbindun- gen mit Cäsium s. u. Cäsium.

— elektrolytische Trennung von An- timon 203, von Arsen 205, von Zinn 204, von Arsen, Antimon und Zinn 205 (S. L. Schmucker).

— Trennung von Kupfer mittelst Kaliumjodid (Ph. E. Browning) 492 R.

Cadmiumchlorid, Verbindung mit Hydroxylamin (H. Goldschmidt und K. L. Syngros) 144.

— zur Absorption von Schwefelwasserstoff (Frank L. Crobaugh) 321 R.

Cäsiumantimonchlorid, Zusammensetzung (W. Muthmann) 97 R.

Cäsiumcadmiumbromide (H. L. Wells und P. T. Walden) 270.

Cäsiumcadmiumchloride (H. L. Wells und P. T. Walden) 269.

Cäsiumcadmiumjodide (H. L. Wells und P. T. Walden) 271.

Cäsiumkupferbromide (H. L. Wells und P. T. Walden) 304.

Cäsiumkupferchloride (H. L. Wells und C. L. Dupee) 300.

Cäsiumkupferchlorüre (H. L. Wells) 306.

Cäsium-Magnesiumbromid und chlorid (H. L. Wells und G. F. Campbell) 277.

Cäsium-Zinkbromide (H. L. Wells und G. F. Campbell) 275.

Cäsium-Zinkchloride (H. L. Wells und G. F. Campbell) 275.

Cäsium-Zinkjodide (H. L. Wells und G. F. Campbell) 275.

Calcium, Flammenspektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 405 R.

— Spektrum in der Leuchtgassauerstofflampe (O. Vogel) 46.

— Trennung von Baryum und Strontium (R. Fresenius) 100 R.

Calciumchlorat, Rosafärbung der Lauge (E. Wagner) 102 R.

Calciumhexametaphosphat (H. Lüder) 34.

Calciumkarbonat, Krystallisation (H. Vater) 409 R.

Calciumoxyjodid (Tassily) 314 R.

Calciumplumbat, Dissoziation (H. Le Chatelier) 239 R.

Calciumsulfat, halbgewässertes (A. Potilitzin) 490 R.

Canfieldit, neues Germaniummineral (S. L. Penfield) 407 R.

Carbonylchlorid, Verhalten gegen Molybdän 63, Wolfram 65 (E. Smith und V. Oberholtzer).

Carborundum, Technologie (C. Mühlhauser) 319 R.

— s. Siliciumkarbide.

Cerminerale, Verhalten in Gebläseflamme (O. Vogel) 60.

Chemie, analytische, Fortschritt (A. B. Prescott) 487 R.

— Lehrmethode (Ch. F. Marbery) 48

Chlor, Bestimmung im Wasser (Fairley) 321 R.

— Herstellung auf elektrolytische Wege (C. Haessermann) 318 R.

— Trennung von Jod und Brom (Jannasch und K. Aschoff) 8.

Chlorate, Bestimmung in e Operation mit Nitraten (Ch. Roberts) 403 R.

Chlorkalk, Konstitution, aufgelöst durch die Dissoziation desselben (J. Mijers) 240 R.

Chlorkalklösungen, spezifische Gewichte (G. Lunge und F. Bach) 251 R.

Chlornatrium, Gefrierpunkte dünner Lösungen (Harrey C. J. Sp. U. Pickering) 237 R., 309 R.

Chloroform s. u. Chromsäure.

Chlorwasserstoffsäure, Verhalten gegen Antimon und Wismut (Ditte und R. Metzner) 241 R.

Chrom, Bestimmung in Ferrochlorid (J. Spuller und S. Kalman) 493

— spektralanalytischer Nachweis (Vogel) 53.

Chromdischwefelsäure (A. Coura) 99 R, 241 R.

Chromoxyd, Herstellung auf trockenen Wegen (H. Schäffer) 101 R.

— wolframsaures, krystallisiert (Edgar F. Smith und Herrn. Dieck) 13.

Chrompyroschwefelsäure (A. Coura) 242 R.

Chromsäure, Trennung von Vanadinsäure (Val. von Klecki) 381.

Verhalten gegen Chloro-
rdmann) 312 R.

ochromsäure (A. Re-
R.

chwefelsäure (A. Re-
R., 241 R.

spektralanalytisches Ver-
Vogel) 55.

immung in Gaseinigungs-
Leybold) 406 R.

tralanalytisches Verhalten
59.

D.

Verhalten in Bezug auf
ungsgeschwindigkeit von
in denselben (R. D.
72.

Verhalten im elektrischen
en (H. Moissan) 400 R.

on, .elektrolytische, in
zum optischen Drehungs-
(Carrara) 398 R.

elektrolytische, in Lö-
eyer Wildermann) 309 R.

ze, Existenz in Lösung
ebarger) 96 R.

systeme, Regel für die
gesättigten Lösungen bei
(W. Meyerhoffer) 237 R.

ermögen, s. u. Disso-
elektrolytische.

otischer (Gaet. Magnanini)
ndrea Naccari) 398 R.

immung mittelst der roten
chen: Einfluß der Alkalien
en auf dieselbe (M. H.
e) 94 R.

lysen (Edw. J. Haley) 494 R.
ustrie, Entwicklung (Ch.
d) 487 R.

E.

ute Wärmeleitungsfähig-
ace Stewart) 95 R.

ffaufnahme unter Ein-
er Elektrizität (J. Garnier)

Eisen, Nachweis in Papier (Clayton
Beadle) 319 R.

— Titration mittelst Zinnchlorürs
(R. W. Mahon) 250 R.

— Verhalten zu Kohlenoxyd (Guntz
und Särnström) 407 R.

— s. a. Gufseisen, Roheisensekrete,
Schmiedeeisen, Schweifseisen, Stahl.
Eisenchlorid, Verhalten gegen Jod-
wasserstoff (W. Stortenbeker) 429.

— Einwirkung auf Kaliumjodid in
neutraler Lösung, 339, 419, 424,
427, 432, auf Jodwasserstoff 411
(Karl Seubert und A. Dorner).

— Verhalten gegen Kaliumjodid (Car-
negie) 337 C., (Duflos) 334 C, (Mohr)
335 C, (Schönbein) 334 C, (Topf) 428 C.

Eisenchlorür, Verhalten gegen Jod
(Karl Seubert und A. Dorner) 430.

Eisenoxyd, Bestimmung mittelst
Kaliumjodid (Fr. Mohr) 335 C.

— Verhalten bei starkem Druck (M.
Carey Lea) 332.

Eisenphosphat, Hydrogel desselben
(E. A. Schneider) 84.

Eisenphosphate, natürliche Bildung
(A. Gautier) 322 R.

Eisenoxydsulfat, zum Reinigen
der Abwässer von Paris (A. und P.
Buisine) 252 R.

Eisenvitriol, Elektrolyse (M. Ti-
chowsky) 491 R.

Eisenverbindungen s. u. Ferri-
und Ferroverbindungen.

Elektrolytische Trennungen,
(A. Classen) 236, (Fr. Rüdorff) 318 R.

Elektrolyse, für Bestimmung von
Metallen: Bedeutung der elektro-
motorischen Kraft (H. Freuden-
berg) 310 R.

— Dynamomaschine für metallurgische
Versuche (W. Borchers) 318 R.

— Einrichtung des Laboratoriums in
Stolberg (H. Nissenson und C. Rüst)
406 R.

Elemente, Atomrefraktion in Bezug
auf gelbes Natriumlicht (F. Zechini)
485 R.

- Elemente, chemische, Giftigkeit (H. Erdmann) 251 R.
— Das periodische Gesetz (G. C. Schmidt) 96 R.
— Diagramm und periodische Tabelle (R. M. Deeley) 239 R.
Energie, chemische (W. Ostwald) 487 R.
Erdalkalimetalle, Eigenschaften (H. Moissan) 314 R.
Ettringit von Tombstone, Arizona (Alfr. J. Moses) 103 R.

F.

- Ferrisalze, Verhalten gegen Jodide (Karl Seubert) 334, (Schönbein) 334C.
Ferrochrom, Untersuchung (J. Spüller und S. Kalmann) 493 R.
Ferrohexametaphosphat (H. Lüdert) 37.
Ferrokarbonat, Verbindung mit 2 Mol. Hydroxylamin (H. Goldschmidt und K. L. Syngros) 136.
Ferromangan, Gehalt an Cyanonitrid des Titans (T. W. Hogg) 491 R.
Ferrosalze, Verhalten gegen Salpetersäure (Ch. F. Roberts) 403 R.
Flammen, elektrische Leitfähigkeit (A. de Hemptinne) 310 R.
Flammenbogen, elektrischer: Neue Erscheinungen bei dessen Verwendung zum Schmelzen und Verflüchtigen (H. Moissan) 239 R.
Flammenreaktionen, Bunsens, Verlauf im ultravioletten Spektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 405 R.
Flammenspektren bei hohen Temperaturen (W. N. Hartley) 318 R.
Flüssigkeiten, Hilfsmittel zur Bestimmung des spezifischen Gewichts derselben (F. Sartorius) 406 R.
— molekulare Zusammensetzung (William Ramsey und John Shields) 397 R.
Flusseisen, Korrosion (B. Kossmann) 245 R.
Formen, chemische, Prinzipien der Theorie derselben und einige Voraussetzungen (Fl. Flawitzky) 399 R.

- Freiberg, Bedeutung für Geschichte der Chemie (Cl. Winkler) 25.

G.

- Gallium, Spektrum, in Beziehung zum des Thalliums (Henry) 339 R.
Gase, angebliche Diffusion durch Kautschuckmembrane (A. Re) 94 R.
— brennbare; Bestimmung der Mengen in der Luft (H. I. telier) 252 R.
— elektrische Leitfähigkeit (Hemptinne) 310 R.
Gasbrenner, Ausscheidung von auf denselben (E. G. Love) 3
Gasmoleküle, Verhältnis der gleichen der fortschreitenden inneren Bewegung derselben Boltzmann) 95 R.
Gasvolumina, Reduktionstabelle (Al. Lwoff) 318 R.
Germanium s. Canfieldit.
Gips, künstlicher (Cl. Winkler) — spektralanalytisches Verhalten (Vogel) 55.
Glas zu Lötrohrbeschlügen (V. Schmidt) 318 R.
Gleichgewichtszustände, gemischte (St. Bugarszky) 310 R.
Gold, Doppelhalogenverbindungen (Petersen) 245 R.
— Extraktion mittelst Kalium (M. Knörtzer) 252 R.
— Legierungen mit Silicium (Warren) 316 R.
— Vorkommen in Flusssaden Meadow Lake, Kalifornien (Lindgren) 408 R.
Goldpurpur, zur Kenntniss der wasserlöslichen Form desselben (Schneider) 80.
Granat, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 55.
Graphit, auf quellender (W. Lu) — Gusseisen, Entschwefelung (Knoertzer) 319 R.

H.

salze, System derselben auf der Theorie der chemischen (F. Flawitzky) 489 R.

phosphate, Analyse mit acht auf möglichen Pyrit- oder Sulfidgehalt (H. H. B. Shepherd)

phosphate (Hugo Lüdert)

schlacke, Analyse (M. L. J. 319 R.

theorie, Knicke derselben (E. J. 485 R.

in, quantitative Bestimmung von Azinsalzen (Julius Petersen) 1.

salze, Verhalten gegen Chlorid (Curtius) 1 C., gegen Jod, gegen Fehlingsche Lösung (J. M. 2, gegen Kaliumpermananganat (J. Peterson) 3.

yse, s. u. Salzlösungen.

ylamin, Anwendung zu Fällungen (P. Jannasch und J. 316 R.

, Darstellung und Eigenschaften (M. C. A. Lobry de Bruyn) 96 R. Verbindungen desselben mit Metallatomen 127: Des Zinks 127, 136, Mangans 138, Nickels 144 (Heinr. Goldschmidt und Kyriakos L. Syngros). Zersetzung durch Natronhydrat (J. 488 R.

ylaminchlorhydrat, Dissoziation (H. Goldschmidt und K. L. 132.

lfitprozesse (C. Kroupa)

I.

, Spektrum, in Beziehung zu dem des Thalliums (Henry Wilde)

, Elektrolyse (Wm. L. Dudley)

atriaminchlorid, Paläontologische Natur desselben (S. M. Jörres) 150.

J.

Jod, Trennung von Chlor und Brom (D. S. Macnair) 402 R.

— — quantitative, von Chlor und Brom (P. Jannasch und K. Aschoff) 8.

— Verhalten gegen Eisenchlorür (Karl Seubert und A. Dorner) 430.

— Verhalten gegen Stärke (G. Rouvier) 313 R.

Jodadditionsmethode nach Hübl (W. Fahrion) 493 R.

Jodide, Verhalten zu Ferrisalzen (K. Seubert) 334, (Schönbein) 334c.

Jodkalium, Anwendung zur Mineralanalyse (A. Damour) 103 R.

Jodquelle zu Roy (M. Glaser und W. Kalmann) 319 R.

Jodstickstoff aus Jodkaliumlösung und Ammoniak (J. Szuhay) 488 R.

Jodwasserstoff, Verhalten gegen Eisenchlorid (Seubert und Dorner) 411, (Stortenbeker) 429c.

— Zersetzung in der Hitze (M. Bodenstein und Victor Meyer) 95 R.

Jodwasserstoffsäure, Hydrate (Sp. U. Pickering) 488 R.

Jonen, Farbe derselben (Gaet. Magnanini, J. Wagner) 398 R.

K.

Kalidüngerfabrikation, zur Geschichte derselben (A. Frank) 251 R.

Kalium, Bestimmung (A. Villiers und F. Berg) 249 R.

— Bestimmung als Bitartrat (A. Bayer) 316 R.

— Flammenspektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 405 R.

— Spektrum in der Leuchtgassauerstofflampe (O. Vogel) 45.

Kaliumammonium, Verhalten gegen Kohlenoxyd (A. Joannis) 240 R.

— Verhalten gegen Sauerstoff (A. Joannis) 97 R.

Kaliumastrakanit (J. K. van der Heide) 494 R.

Kaliumbromid, fünffach gewässertes (A. Panfilow) 490 R.

- Kaliumbromid, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.
- Kaliumchlorat, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 332.
- Kaliumchlorid, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.
- Kaliumhydroxyd, Hydrate (Sp. U. Pickering) 239 R.
- Kaliumjodid, fünffach gewässertes (J. Panfilow) 490 R.
- Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.
- Verhalten gegen Eisenchlorid (Carnegie) 337 C., (Duflos) 334 C., (Mohr) 335 C., (Schönbein) 334 C., (Karl Seubert und A. Dorner) 339, 419, 424, 427, 432, (Topf) 428 C.
- Kaliumkarbonat, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.
- Kaliumorthophosphate: Fünffach-saures 394, Molekularverbindungen von Mono- und Dikaliumphosphat: ($2K_2HPO_4$, KH_2PO_4 + H_2O) 386, ($3K_2HPO_4$, KH_2PO_4 + $2H_2O$) 390 (Ludw. Staudenmaier).
- Kaliumpermanganat, Verhalten zu Natriumthiosulfat (C. Luckow) 405 R.
- Kaliumphosphat, Verhalten gegen Kaliumhydroxyd (Ludw. Staudenmaier) 394.
- Kaliumphosphat, primäres, Verhalten beim Glühen mit Kali oder Kaliumchlorat (Darracq) 393 C.
- — Verhalten gegen Kaliumvanadat (C. Friedheim und K. Michaelis) 443.
- sekundäres (Thomson, Berzelius) 384c.
- Kaliumplatinbromid, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 332.
- Kaliumplatinbromnitrite (M. Vèzes) 247 R.
- Kaliumplatinidichlornitrit (M. Vèzes) 246 R.
- Kaliumplatinipentachlornitrit (M. Vèzes) 246 R.
- Kaliumplatinitrichlornitrit (M. Vèzes) 246 R.
- Kaliumplatinjodonitrite (M. V. 248 R.
- Kaliumplatodichlornitrit (Vèzes) 247 R.
- Kaliumplatomonochlornitrit (Vèzes) 247 R.
- Kaliumplatonitrit (M. Vèzes) 2
- Kaliumpyrophosphat, Verh zu Kaliumhalbvanadat (C. Fried u. K. Michaelis) 443 C.
- Kaliumstannat, Verhalten g Alkalikarbonate und Kohlensäure (A. Ditte) 401 R.
- Kaliumsulfat, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.
- Kalk, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 55.
- Kautschukmembrane, Verhalten gegen Gase (A. Reychler) 94 R.
- Kehoëit, Phosphat aus Galena (P. Headden) 407 R.
- Kieselsäure, Bestimmung (Drown (Allen P. Fordel) 321 R.
- Kobalt, Trennung von Nickel (Thon) 355 C., (Claudet) 356 C., (Vaux) 358 C., (Dirvell) 358 C., (N. Fischer) 355 C., (Guyard) 35 (Ilinski und v. Knorre) 359 C., (Gier) 355 C., (Liebig) 356 C., (Pa 357 C., (Rose, Fr.) 357 C., (Rose 355 C., (Thompson) 357 C., (Zim mann) 355 C.
- Kobaltkarbonat, Verbindung Hydroxylamin (H. Goldschmidt K. L. Syngros) 144.
- Kobaltoxydul, Verhalten g Alkali (Ed. Donath) 100 R.
- Kobaltsalze, Prüfung auf Reinheit (S. P. L. Sörensen) 371.
- Kobaltselenat (M. Bogdan) 24
- Kobaltverbindungen, Über Reindarstellung derselben (S. I. Sörensen) 354.
- ammoniakalische: Anhydroxykobaltiaknitrat (M. Jörgensen) 185.
- Chloronitrotetramminkobaltchlorid (S. M. Jörgensen) 1

- Croceokobalt-Diamminkobalt-nitrit** (S. M. Jörgensen) 180.
- Croceokobalt-Kobaltidnitrit** (S. M. Jörgensen) 178.
- Croceokobaltsalze**, Darstellung, und über eine mit demselben isomere Salzreihe (S. M. Jörgensen) 159.
- Dichrokobaltchlorid** 187.
- Flavokobaltchromat** 167.
- -dichromat 167.
- -dinitrat 166.
- -nitrat (S. M. Jörgensen) 162.
- -platinchlorür 167.
- -platinchlorid 168.
- -goldchlorid 168.
- -sulfat 166.
- Flavokobalt - Diamminkobalt-nitrat** (S. M. Jörgensen) 181.
- Flavokobalt-Kobaltnitrit** (S. M. Jörgensen) 178.
- Luteokobalt - Diamminkobalt-nitrit** (S. M. Jörgensen) 179.
- Luteokobalt-Kobaltidnitrit** (S. M. Jörgensen) 177.
- Nitratopurpureo - Kobalt - Kobaltidnitrit** (S. M. Jörgensen) 176.
- Nitratotriamminkobaltnitrat** (S. M. Jörgensen) 185.
- Nitritokobaltchlorid** 172.
- Nitrotriamminkobaltnitrit** 190.
- Triamminkobaltnitrat** 187.
- Triamminkobaltsalze** (S. M. Jörgensen) 185.
- Xanthokobaltchlorid**, Darstellung (S. M. Jörgensen) 169.
- Xanthokobaltsalze** und eine mit ihnen isomere Salzreihe (S. M. Jörgensen) 168.
- Xanthokobaltsulfate** (S. M. Jörgensen) 172.
- Xanthokobalt-Diamminkobalt-nitrit** (S. M. Jörgensen) 180.
- Xanthokobalt - Kobaltidnitrit** (S. M. Jörgensen) 178.
- Kohle (Kännel-) von dem Ostrau-Karwiner Becken** (M. Gröger) 251 R.
- Kohlenoxyd**, Einwirkung auf feinverteiltes Eisen und Mangan (Guntz und Särström) 407 R.
- Einwirkung auf Natrium- und Kaliumammonium (A. Joanniss) 240 R.
- Kohlenstoff**, Bestimmungsmethoden (R. Lorenz) 320 R, (L. L. de Konninck) 321 R.
- cyclische Verdichtung (G. Rousseau) 311 R.
- Kohlenwasserstoffe**, gasförmige, Verbrennungswärme (Berthelot und Matignon) 238 R.
- Kontrastfarben**, Erscheinungen beim gleichzeitigen Zusammentreffen derselben (A. M. Meyer) 398 R.
- Korallen**, Strontiumgehalt (O. Vogel) 55.
- Kreide**, magnesiumhaltige von Guise (Aisne) (H. Boursault) 252 R.
- Krystalle**, isomorphe, spezifisches Gewicht (G. Woulf) 323 R.
- Kupfer**, Atomgewicht, dessen wirkliche Bestimmung (Gustavus Hinrichs) 293.
- absolute Wärmeleitungsfähigkeit (Wallace Stewart) 95 R.
- elektrochemisches Äquivalent (Fr. E. Beach) 397 R.
- Bestimmung, quantitative, als Sulfür (R. Wegscheider) 317 R.
- — volumetrische, mittelst Natriumsulfids (A. Bornträger) 405 R.
- Doppelhalogenverbindungen mit Cäsium s. u. Cäsium.
- Nachweis in Papier (Clayton Beadle) 319 R.
- Trennung von Arsen, Antimon und Zinn (S. L. Schmucker) 202.
- Trennung von Blei mittelst Wasserstoffsuperoxyd (P. Jannasch und S. Lesinsky) 492 R.
- Trennung von Cadmium nach der Jodidmethode (Ph. E. Browning) 492 R.
- Trennung von Wismut (E. T. Smith) 197, (A. Classen) 299.

Kupfer, Trennung, elektrolytische, von Zinn (S. L. Schmucker) 201.
 Kupferchlorid, elektrische Leitungsfähigkeit der wässerigen Lösung (N. Puchanow) 484 R.
 — Spektrum in der Leuchtgassauerstoffflamme (O. Vogel) 48.
 Kupferfluoride (Poulenc) 245 R.
 Kupferhexametaphosphat (H. Lüdert) 31.
 Kupfernitrat, Benutzung im Voltameter (Fr. E. Beach) 397 R.
 Kupferoxyd, blaues, kolloidales (Schaffner, Harms, Spring u. Lucion) 467 C, 475 C.
 — Hydrogel und krystallinisches Hydrat desselben (J. M. van Bemmelen) 466.
 — krystallisiertes Hydrat (Becquerel, Peligot 468 C, Böttger 467 C.
 Kupferphosphür, krystallisiertes (A. Granger) 315 R.
 Kupferselenat (M. Bogdan) 245 R.

L.

Labradorit, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel).
 Legierungen, Entmischung (B. Kossmann) 252 R.
 — Zerfall (B. Kossmann) 245 R.
 Lepidolith, spektralanalytische Untersuchung (O. Vogel) 56.
 Lithionglimmer, Konstitution (F. W. Clarke) 409 R.
 — spektralanalytische Untersuchung (O. Vogel) 56.
 Lithium, Flammenspektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 405 R.
 — Spektrum in der Leuchtgassauerstoffflamme (O. Vogel) 45.
 — Vorkommen in Mineralien, Gesteinen, Solen etc. (O. Vogel) 56.
 Lithiumbromid, Hydrate (A. Bogorodsky) 489 R.
 — zweifach gewässertes; Lösungswärme (A. Bodisko) 484 R.
 Lithiumchlorid, Doppelsalze mit Metallchloriden (A. Chassevant) 313 R.
 — Hydrate (A. Bogorodsky) 489 R.

Lithiumhydroxyd, Hydrate (S. Pickering) 239 R.
 Löslichkeit, schwer löslicher Kalk in Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit (F. L. Rausch und F. Rose) 237 R.
 Lösungen, Filtration (R. Lezé) 237.
 — Leitvermögen (D. Konowaloff) 48.
 — starke; Eigenschaften (Sp. U. P. Ring) 397.
 — wässrige: Volumenänderungen desselben (M. Rogow) 95 R.
 — — von Salzgemischen (L. Liepmann und St. Bugarsky) 310 R.
 — zweier oder dreier Bestandteile festen Phasen, Gleichgewichte derselben (N. W. Bakhuis Roozeboom) 39.
 — s. a. u. Dissoziation.
 Luft, Dispersion (H. Kayser und Runge) 310 R.

M.

Mackintoshit (W. E. Hidden) 48.
 Magnesit, Bedeutung für die Gasausfütterung von Flusseisenöfen (Wedding) 101 R.
 Magnesium, spektralanalytischer Nachweis nach Lepel und Uffels (O. Vogel) 52.
 — Verhalten gegen Metallsalzlösungen (A. Villiers und F. Berg) 249 R.
 — und Verbindungen, Spektren in der Leuchtgassauerstoffflamme (O. Vogel) 48.
 — Doppelhalogenverbindungen Cäsium, s. u. Cäsium.
 Magnetisierung, elektrochemische Wirkungen (George Owen Smith) 238 R.
 Mangan, Bestimmung durch Reduktionsmethoden (A. Carnot) 237.
 — Bestimmung in Manganbronzen (Jones) 493 R.
 — Darstellung (O. Prelinger) 315.
 — Fällung durch Wasserstoffsulfid und Ammoniak behufs gewöhnlicher analytischer oder volumetrischer Bestimmung (A. Carnot) 316 R.

, Permanganate desselben (Jorgeu) 250 R.

um in der Leuchtgassauer-
me (O. Vogel) 47.

ten gegen Kohlenoxyd (Guntz
rnström) 407 R.

ten gegen Salzlösungen (O.
er) 315 R.

etrische Bestimmung mittelst
ganats nach Guyard (Alex.
) 250 R.

amalgam, Darstellung und
haften (O. Prelinger) 315 R.
bronze, Untersuchung (J.
493 R.

chlorür, Kryoskopisches
en (H. Goldschmidt und K.
gros) 139.

ige Säure, Konstitution
isseau) 244 R.

karbonat, Verbindung mit
ylamin (H. Goldschmidt und
lyngros) 138.

mineralien von St. Marcel,
t (S. L. Penfield) 494 R.

ohexametaphosphat (H.
36.

oxyde, Bestimmung durch
stoffsuperoxyd (A. Carnot)

, Zustand beim kritischen
(A. Batelli) 309 R.

, chemisches Potential der-
(W. D. Bancroft) 397 R.

enspektren (D. Cochin) 102 R.
etisierte: thermoelektrisches

en (Blaserna) 398 R.

logischer Nachweis (M. M.
) 404 R.

l (B. Kossmann) 252 R.

Widerstand.

lächen, Verhalten gegen
dampf (J. Walter) 101 R.

egierungen, mittelalterliche
lot) 402 R.

xyde, Reduzierbarkeit durch
lektrischen Flammbogen (W.
rs) 239 R.

g. Chem. V.

Metalloxyde, Reduktion mittelst
Silicium (Wm. H. Greene und Wm.
H. Wahl) 252 R.

Metallsalze, Löslichkeit in Zucker-
lösungen (J. Stern und J. Fränkel)
406 R.

Metaphosphate (Fleitmann und
Henneberg, Graham, Madrell, Rose)
16 C.

— (Di-) (Madrell, Glatzel) 18 C.,
(Fleitmann) 19 C.

— (Hexa-) (Rose) 22 C., (H. Lüdert) 15.

— (Tetra-) (Fleitmann und Henneberg,
Glatzel) 20 C.

— (Tri-) (Fleitmann und Henneberg,
Lindbom) 19 C.

Metaphosphorsäure (Mono-), Bil-
dung (Fleitmann) 18 C.

Meteoreisen von Ovifak (H. Moissan)
104 R.

Meteorit von Cross Roads, Wilson
Co. (Edw. E. Howell) 408 R.

— von Hautbleu County, Tennessee
(L. G. Eakins) 495 R.

— von Wawilowka (P. Melikoff) 323 R.

Meteoriten, türkische (St. Meunier)
323 R.

Mischgas und Generatorgas (F.
Fischer) 319 R.

Mineralien: spektralanalytische Unter-
suchung mittelst der Leuchtgas-
sauerstofflampe 42; Anordnung der
Versuche 50, Gang der Analyse 51,
54 (O. Vogel).

Mineralogische Notizen (W. E.
Hidden) 494 R.

Mineralquellen von Salzhausen (W.
Sonne) 319 R.

Mineralwässer, eisenhaltige, Ver-
änderung (Giulio Tolomei) 102 R.

— von Askern in Yorkshire (C. H.
Bothamley) 102 R.

— Verteilung von Säuren und Basen
in denselben (C. H. Bothamley)
102 R.

Molybdän, Atomgewicht (Debray,
Dumas, Loth. Meyer, Clarke) 280 C.,
(E. F. Smith und Philip Maas) 280.

Kupfer, Trennung, elektrolytische, von Zinn (S. L. Schmucker) 201.
Kupferchlorid, elektrische Leitungsfähigkeit der wässerigen Lösung (N. Puchanow) 484 R.
— Spektrum in der Leuchtgassauerstoffflamme (O. Vogel) 48.
Kupferfluoride (Poulenc) 245 R.
Kupferhexametaphosphat (H. Lüdert) 31.
Kupfernitrat, Benutzung im Voltameter (Fr. E. Beach) 397 R.
Kupferoxyd, blaues, kolloidales (Schaffner, Harms, Spring u. Lucion) 467 C, 475 C.
— Hydrogel und krystallinisches Hydrat desselben (J. M. van Bemmelen) 466.
— krystallisiertes Hydrat (Becquerel, Peligot 468 C, Böttger 467 C.
Kupferphosphür, krystallisiertes (A. Granger) 315 R.
Kupferselenat (M. Bogdan) 245 R.

L.

Labradorit, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel).
Legierungen, Entmischung (B. Kossmann) 252 R.
— Zerfall (B. Kossmann) 245 R.
Lepidolith, spektralanalytische Untersuchung (O. Vogel) 56.
Lithionglimmer, Konstitution (F. W. Clarke) 409 R.
— spektralanalytische Untersuchung (O. Vogel) 56.
Lithium, Flammenspektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 405 R.
— Spektrum in der Leuchtgassauerstoffflamme (O. Vogel) 45.
— Vorkommen in Mineralien, Gesteinen, Solen etc. (O. Vogel) 56.
Lithiumbromid, Hydrate (A. Bogorodsky) 489 R.
— zweifach gewässertes; Lösungswärme (A. Bodisko) 484 R.
Lithiumchlorid, Doppelsalze mit Metallchloriden (A. Chassevant) 313 R.
— Hydrate (A. Bogorodsky) 489 R.

Lithiumhydroxyd, Hydrate (Sp. U. Pickering) 239 R.
Löslichkeit, schwer löslicher Körper in Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit (F. Kohlrausch und F. Rose) 237 R.
Lösungen, Filtration (R. Lezé) 251 R.
— Leitvermögen (D. Konowaloff) 484 R.
— starke; Eigenschaften (Sp. U. Pickering) 397.
— wässrige: Volumenänderungen in denselben (M. Rogow) 95 R.
— — von Salzgemischen (L. Liebermann und St. Bugarsky) 310 R.
— zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen, Gleichgewichte derselben (N. W. Bakhuis Roozeboom) 397 R.
— s. a. u. Dissoziation.
Luft, Dispersion (H. Kayser und C. Runge) 310 R.

M.

Mackintoshit (W. E. Hidden) 407 R.
Magnesit, Bedeutung für die basische Ausfütterung von Flusseisenöfen (W. Wedding) 101 R.
Magnesium, spektralanalytischer Nachweis nach Lepel und Uffelman (O. Vogel) 52.
— Verhalten gegen Metallsalzlösungen (A. Villiers und F. Berg) 249 R.
— und Verbindungen, Spektren in der Leuchtgassauerstoffflamme (O. Vogel) 48.
— Doppelhalogenverbindungen mit Cäsium, s. u. Cäsium.
Magnetisierung, elektrochemische Wirkungen (George Owen Squier) 238 R.
Mangan, Bestimmung durch Oxydationsmethoden (A. Carnot) 249 R.
— Bestimmung in Manganbronze (J. Jones) 493 R.
— Darstellung (O. Prelinger) 315 R.
— Fällung durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak behufs gewichtsanalytischer oder volumetrischer Bestimmung (A. Carnot) 316 R.

m vanadat, saures ($\frac{6}{5}$) ($\frac{7}{4}$)
riedheim und K. Michaelis)

ith, spektralanalytisches Ver.
(O. Vogel) 59.

hydrat, Herstellung auf
olytischem Wege (C. Häusser-
318 R

, Trennung von Blei mittelst
erstoffsuperoxyd (P. Jannasch
. Lesinsky) 493 R.

nungsmethoden vom Kobalt,
Kobalt.

ammonsulfat, Reindarstel-
S. P. L. Sörensen) 360.

chlorür ammoniak, Rein-
llung (S. P. L. Sörensen) 362.

hexametaphosphat (H.
t) 39.

karbonat, Verbindung mit
xylamin (H. Goldschmidt und
Syngros) 142.

salze, Prüfung auf Reinheit
L. Sörensen) 364.

sulfür, spontane Oxydation
e Clermont) 316 R.

verbindungen, Über die
arstellungen derselben (S. P.
ensen) 354.

e, jodometrische Bestimmung
ruener) 405 R.

stoffbestimmung (V. Schenke)

Chlorate, Nitrite.

e, Bestimmung in einer
tion mit Nitraten (Ch. F.
ts) 403 R.

O.

n, Gewinnung desselben durch
leitung von Osmiumrück-
n (Wl. Gulewitsch) 126.

ure, Verbindungen mit
säure und Zinnsäure (E. Péchard)

und Oxydhydrate, Wasser-
im kolloidalen Zustande (J.
n Bemmelen) 466.

Ozon, Bildung aus Sauerstoff (W. A.
Shenstone und Martin Priest) 399 R.

— Bildung bei hohen Temperaturen
(O. Brunck) 311 R.

— Einfluß der Temperatur auf dessen
Bildung (A. Beill) 96 R.

— im Sinne des periodischen Systems
(A. Wolkowicz) 264.

— Konstitution (Mor. Traube) 96 R.

P.

Pentlandit von Sudbury, Ontario,
Kanada und Abarten (S. L. Penfield)
103 R.

Phenolphthalein als Indikator (R.
T. Thomson) 317 R.

Phosgen, Darstellung aus Tetrachlor-
kohlenstoff (H. Erdmann) 312 R.

Phosphate, natürliche, organischen
Ursprungs (A. Gautier) 103 R.

— von Florida (M. Buisman u. A. van
Linge) 322 R.

Phosphor, Bestimmung in silicium-
haltigem Stahl und Roheisensekreten
(J. Spüller u. S. Kalmann) 407 R.

— Brechungsvermögen (F. Zechini)
485 R.

— gelber, Krystallisation (J. W. Ret-
gers) 216.

— gelber; quantitative Bestimmung
(J. Tóth) 491 R.

— gelber, Umwandlung in roten
(J. W. Retgers) 211, 213, 222.

— Reinigung nach Wöhler 215 C.

— rhombische Modifikation Vernons,
Nichtexistenz (J. W. Retgers) 217.

— roter, regulärer, nicht amorpher
(J. W. Retgers) 228.

— Veränderung durch Licht (J. W.
Retgers) 223.

— Verbindungen mit monovalenten
Elementen oder Gruppen; Brechungs-
vermögen derselben (F. Zechini)
485 R.

— weißer, undurchsichtiger (J. W.
Retgers) 225.

Phosphorbromide, Verbindungen
mit Borbromid (Tarible) 240 R.

Molybdän, Verhalten gegen Carbonylchlorid 63, gegen Chlorschwefel 66 (E. F. Smith und V. Oberholtzer).
Molybdate, Verbindungen mit schwefliger Säure (E. Péchard) 243 R.

— Verbindungen mit seleniger Säure (E. Péchard) 243 R.

Monticellitkrystalle vom Freyhunger Bleihüttenprozefs (W. v. Gümbel) 407 R.

Molekül, räumliche Anordnung in demselben (E. Nickel) 309 R.

Molekulargröße, Bestimmung aus dem Verdunstungsvermögen (H. Kronberg) 238 R.

Mutterlauge von Dürkheim, Kreuznach und Nauheim, Untersuchung (P. Jannasch und K. Aschoff) 11.

N.

Natrium, Flammenspektrum (J. M. Eder und E. Valenta) 405 R.

— Spektrum in der Leuchtgassauerstofflampe (O. Vogel) 44.

Natriumammonium, Verhalten gegen Kohlenoxyd (A. Joannis) 240 R.

— Verhalten gegen Sauerstoff (A. Joannis) 97 R.

Natriumammoniumphosphat, Verhalten beim Erhitzen (Rose, Fleitmann und Henneberg) 17 C.

Natriumbikarbonat, Dissoziation (H. Goldschmidt und H. L. Syngros) 134.

Natriumbromid, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.

Natriumchlorat, Fabrikation (G. A. Schoen) 101 R.

Natriumchlorid, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.

Natriumchromat (H. Traube) 323 R.

Natriumdiphosphat (Fichol und Senderens) 465 C.

Natriumhydroxyd, Hydrate (Sp. U. Pickering) 239 R.

Natriumjodid, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.

Natriumkarbonat, Dissoziation (H. Goldschmidt und K. L. Syngros) 133.

— Isomorphie mit dem Sulfit (H. Traube) 323 R.

— Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.

Natrium-Kaliumvanadat, saures ($\frac{3}{2}$) (C. Friedheim und K. Michaelis) 441, 442.

Natriummetaphosphat, Verhalten zu normalem Natriumvanadat (C. Friedheim und K. Michaelis) 440.

Natriummetawolframat, Lichtempfindlichkeit (C. Schoen) 401 R.

Natriummonophosphat, Verhalten beim Erhitzen (Graham) 17 C.

Natrium-Magnesium Chlorokarbonat (Cl. Winkler) 322 R.

Natriumorthophosphat, fünffach-saures (Ludw. Staudenmaier) 395.

Natriumperchromat (C. Häussermann) 99 R.

Natriumphosphat, primäres, Verhalten gegen normales Natriumvanadat, (Carl Friedheim und K. Michaelis) 442.

— (sekundäres) Verhalten zu Natriumhalbvanadat (C. Friedheim und K. Michaelis).

Natriumpyrophosphat, Verhalten zu Natriumvanadat (Halb-) (C. Friedheim und K. Michaelis) 440.

Natriumstannat, Verhalten gegen Alkalikarbonate und Kohlensäure (A. Ditte) 401 R.

Natriumsulfat, Schmelzpunkt (V. Meyer und W. Riddle) 489 R.

— Ursprung in der Luft und mechanische Wirkung (F. Parmentier) 314 R.

Natriumsuperoxyd, Anwendung in der Analyse (John Clark) 403 R.

Natriumthiosulfat, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 333.

— Verhalten gegen Kaliumpermanganat (C. Luckow) 405 R.

ionen, endothermische, ver-
ht durch mechanische Kraft
arey Lea) 330.

umammoniak-

Verbindungen.

loropurpureorhodium-
liumchlorid (S. M. Jörgensen)

teorhodium-Rhodium-
rid (S. M. Jörgensen) 174.

sensekrete, Phosphorbestim-
(J. Spüller und S. Kalmann)

l.

ndit (H. E. Hidden und W.
llebrand) 408 R.

ium, Vorkommen (O. Vogel)

iumantimonbromide (H.
heeler) 258, 261.

iumantimonchlorid, Zu-
ensetzung (W. Muthmann)

iumantimonchloride (H.
heeler) 255, 259, 262.

iumantimonjodid (H. L.
ler) 259, 261.

S.

freie, Bestimmung in Lösungen
oxydsalzen der Schwermetalle
ofmann) 491 R.

ik, Verhalten bei Wasserbad-
ratur (Kraut) 278, (Fresenius)

l.

ersäure, Art der Ein-
ng auf Zinn (C. H. H. Walker)

immung mittelst Eisenchlorür
kaliumjodid (C. D. Braun, Fre-
i, Streng) 335 C.

ktion durch Ferrosalze (Ch. F.
ts) 403 R.

rige Säure, Existenzfähigkeit
ässeriger Lösung (L. March-
i) 88.

ähigkeit (L. Marchlewski) 90.
etzung in Lösungen von Sal-
säure 288.

Salze, Bestimmung der elektroly-
tischen Dissoziation aus der Löslich-
keit (A. A. Noyes) 310 R.

— komplexe und unlösliche; elektro-
motorische Kräfte (K. Zengelis)
397 R.

— sog. unlösliche, Bestimmung ihrer
Löslichkeit (F. Holeman) 310 R.

Salzlösungen, Siedepunkte (H.
Droop-Richmond) 309 R.

— wässrige, Hydrolyse in denselben
(John Shields) 309 R.

Samarium (Lecoq de Boisbaudran)
314 R.

— elementare Natur (Eug. Demarçay)
240 R.

Sand der unterägyptischen Wüste
(P. Dehérain) 323 R.

Sauerstoff, Anwendung in der Glas-
fabrikation (A. M. Villon) 319 R.

— Ursprung in der Erdatmosphäre
(T. L. Phipson) 487 R.

— Verhalten gegen Kaliumammonium
und Natriumammonium (A. Joannis)
97 R.

Scheelit, (G. H. Williams) 408 R.

Schmiedeeisen, Entschwefelung
(M. Knörtzer) 319 R.

Schönit (J. K. van der Heide) 494 R.

Schwefel, weicher, aus Schwefel-
dampf und Flüssigkeiten (J. Gal)
244 R.

Schwefelbestimmung durch
Schmelzen, beeinflusst durch Schwefel-
gehalt des Leuchtgases (M. van
Seeuwen) 252 R.

Schwefelchlorid, Verhalten gegen
Molybdän 66, Wolfram 68 (E. F.
Smith und V. Oberholtzer).

Schwefelkies, künstlicher (Cl.
Winkler) 322 R.

Schwefelkohlenstoff, Verhalten
zu Königswasser (Schlagdenhauffen
und Bloch) 400 R.

Schwefeltetroxyd, Nichtexistenz
(Mor. Traube) 96 R.

Schwefeltrioxyd, Verbindungen mit
Arsentrioxyd (A. Stavenhagen) 99 R.

Schwefelwasserstoff, Absorption durch Cadmiumchlorid (Frank L. Crobaugh) 321 R.

Schweflige Säure, Verbindungen mit Molybdaten (E. Péchard) 243 R.

Schwefligsäureanhydrid (Ausdehnung, Dichte, Kompressibilität) (A. Helff) 313 R.

Schweifseisen, Korrosion (B. Kossmann) 245 R.

Schwerspat, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 55.

Scolecit, spektralanalytisches Verhalten (O. Vogel) 59.

Selen, Verhalten gegen Selenwasserstoff bei hoher Temperatur (H. Pélabon) 244 R.

Selenate des Kupfers und Kobalts (M. Bogdan) 245 R.

Selenige Säure, Verbindungen mit Molybdänsäure und Molybdaten (E. Péchard) 243 R.

Selenwasserstoff, s. u. Selen.

Siedeapparat nach Beckmann (Studien mit demselben) (C. Schall) 310 R.

Silber, Legierung mit Silicium (H. N. Warren) 316 R.

— Trennung von Blei (P. Jannasch) 249 R., 250 R.

— und Verbindungen, Verhalten bei spektralanalytischer Untersuchung mittelst der Leuchtgassauerstoffflamme (O. Vogel) 61.

Silborcyanid, gelatinöses (Leo K. Frakel) 402 R.

Silberhexametaphosphat (H. Lüdert) 27.

Silberkarbonat, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 332.

Silberoxyd, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 332.

Silbersalicylat, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 332.

Silbersulfit, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 332.

Silbertartrat, Verhalten bei starkem Druck (M. Carey Lea) 332.

Silicium, Einwirkung auf Gold, Platin, Quecksilber, Silber (H. Warren) 316 R.

— krystallisiertes, Verhalten im elektrischen Flammbogen (H. Moissan) 400 R.

Siliciumkarbid (Carborundum) [stellung und Eigenschaften (Moissan) 400 R.

Siliciumkarbide (Carborunde) (Otto Mühlhäuser) 105.

Spektralanalyse: Beobachtung mittelst Knallgasflamme und Leuchtgassauerstoffgebläse (A. Mitscherlich und H. W. Vogel) 43 C.

Spektren, Beschaffenheit bei Anwendung einer Leuchtgassauerstoffflamme zum Verdampfen (O. Vogel) 44, 48.

Spektrum der Knallgaslötrohrflamme (W. N. Hartley) 493 R.

Sprengstoffe, Verhalten in Beziehung auf Verbrennung und Explosion (Heinr. Biltz) 103 R.

Stahl, Analyse (L. Schneider) 319 R.

— Entschwefelung (M. Knörtzer) 319 R.

— siliciumhaltiger: Phosphorbestimmung (J. Spüller und S. Kalman) 407 R.

Steinkohle, Ursache der schwarzen Farbe (W. Luzi) 98 R.

Stibiotantalit (G. A. Goyen) 408 R.

Stickoxydul, Schmelzpunkt, festen und Siedepunkt bei Atmosphärendruck (W. Ramsay und Shields) 97 R.

Stickstoff, Bestimmung in Nitraten und deren Gemischen mit anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen (V. Schenke) 491 R.
— Bestimmung in Nitrocellulose v. Kreusler) 403 R.

Stickstoffperoxyd, Existenzfähigkeit in Salpetersäure (Montemartini) 289 C.

Stickstoffverbindungen, Stereoisomerie (S. U. Pickering) 400 R.

fwasserstoffsäure, Dar-
des Silbersalzes derselben
ngeli) 400 R.

it, spektralanalytische
hung (O. Vogel) 55.

a, Flammenspektrum (J.
und F. Valenta) 405 R.

min der Leuchtgassauerstoff-
O. Vogel) 46.

ng von Barium und Calcium
nius) 100 R.

nhexametaphosphat (H.
55.

T.

tur, kritische, Verhalten
mischen und kalorischen
bei derselben (J. J. van
R.

uren, kryohydratische bei
von zwei Salzen (F. A. H.
nakers) 310 R.

, Spektrum in der Leucht-
stofflamme (O. Vogel) 49.

m und Beziehung zu den
des Indiums und Galliums
Vilde) 399 R.

men im Uranpecherz, Pyrit
l) 61.

chemische; Fundamente
evor) 487 R.

, industrielle Darstellung
406 R.

phosphate, natürliche
(A. Gautier) 322 R.

Gewinnung aus Thorit und
L. Troost) 241 R.

romid, Darstellung (P.
James Locke und Joseph
286.

xalat, Darstellung aus
und Thorit (P. Jannasch,
cke und Joseph Lesinsky)

ulfid, schwarzes (G. Krüfs
ad Volk) 79.

ulfide (Berzelius) 75 C.,
is, P. Cleve) 76 C.

Thoriumsulfide (G. Krüfs und
Conrad Volk) 76.

Titancyanonitrid, Vorkommen in
Ferromangan (T. W. Hogg) 491 R.

Titaneisenerze, Verhüttung im
Hochofen (M. Knörtzer) 252 R.

Titansäure, Verbindungen mit Oxal-
säure (E. Péchard) 241 R.

Traubenzucker als kolorimetrisches
Reagens auf Vanadin (Valerian von
Klecki) 377.

Triphylin, spektralanalytische Unter-
suchung (O. Vogel) 56.

Trona, künstliche (B. Reinitzer)
407 R., (Cl. Winkler) 322 R., 407 R.

Turmaline, Borsäure- und Lithium-
gehalt (O. Vogel) 59.

— chemische Formel (H. Rheineck)
323 R.

U.

Umsetzungen, chemische: Ände-
rungen des Gesamtgewichts bei
denselben (H. Landolt) 311 R.

Untersalpetrige Säure, Bildung
aus salpetriger Säure und Hydroxyl-
amin (S. Tanatar) 488 R.

— Darstellung aus Hydroxylamin (A.
Thum) 313 R.

Uransalze, Verhalten gegen Vana-
date (Carnot, v. Klecki) 381.

V.

Valenz, Entwicklung der Valenz-
lehre (S. M. Jörgensen) 147.

Vanadate, Einteilung nach Roscoe
438 C., Rammelsberg 438 C.

— Isomorphismus mit Phosphaten
(Baker, Rammelsberg, Roscoe) 439 C.

Vanadin, Bestimmung kleiner Mengen
auf kolorimetrischem Wege neben
großen Mengen von Eisen (Valerian
von Klecki) 374.

Vanadinsäure, Trennung von
Chromsäure (Val. v. Klecki) 381.

— Verhalten gegen Tannin (Berzelius,
Böttger, Wagner) 374 C.

— Verhalten gegen Uransalze (Carnot)
381 C., (Klecki) 382.

Vanadinschwefelsäure, Verhalten gegen Alkaloide, Glykoside (Mandelin, Kundrat, Lucien Lévy) 375 C., (V. von Klecki) 376, gegen Traubenzucker (V. von Klecki) 377.

Verbindungen, anorganische; Konstitution (A. Werner und A. Miolati) 486 R.

— chemische; Dissoziationsspannung als Zeichen ihrer Individualität (W. Kuriloff) 484 R.

Verbrennung, Demonstrationsversuche (R. Lüpke) 401 R.

— Natur derselben (Mor. Traube) 96 R.

Verdampfungs geschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären. II. (R. D. Phookan) 69.

Verdunstungsvermögen, s. u. Molekulargröße.

Vesuvian, Borsäuregehalt (O. Vogel) 59.

W.

Wasser, Einfluss auf Reaktionen (Rob. Otto) 311 R.

— Dissoziation (G. Bredig) 94 R.

— — (J. J. A. Wyis) 485 R.

— spezifische Wärme (Bartoli und Stracciati) 311 R.

— Volumzusammensetzung (A. Scott) 94 R.

Wasserdampf, Elektrolyse (J. J. Thomson) 94 R.

— Verhalten gegen Metallflächen (J. Walter) 101 R.

Wasserstoffsuperoxyd, Bildung bei der freiwilligen Oxydation des Zinks (Mor. Traube) 96 R.

— Darstellung einer konzentrierten Lösung (P. F. Schilow) 487 R.

— Konstitution (M. Traube) 96 R.

— Molekulargewicht (W. R. Crudorff und J. White) 327 R.

— Molekulargewicht (G. Tammann) 485 R.

— Molekulargewicht und Brechungsvermögen (G. Carrara) 485 R.

Wasserstoffsuperoxyd, Verhalten gegen Bleisalze 493 R, gegen Salze 492 R. (P. Jannasch).

Wellenlängen, neue Tabellen Normal — — (Henry A. 95 R.

Widerstand, elektrischer, fallen beeinflusst durch mechanische Kraft (James H. Gray und B. Henderson) 484 R.

Winkelgrößen, stereoskopische Ermittlung auf krystallographischen Wege (E. Nickel) 310 R.

Wismut, rohes, Raffination (Knörtzer) 252 R.

— Spektrum in der Leuchtstofflampe (O. Vogel) 48,

— Trennung von Arsen (F. Netzel)

— Trennung von Kupfer (Smith) 197, (A. Classen) 207,

— elektrolytische Trennung von Arsen 207, Arsen 206, Zinn, Antimon und Zink (L. Schmucker).

— Verhalten gegen Salzsäure und R. Metzner) 241 R.

Witherit, spektralanalytisch gehalten (O. Vogel) 55.

Wolfram, Verhalten gegen Salzsäurechlorid 65, gegen Chlorsäure (E. F. Smith und V. Oberländer)

Wolframit, Indiumgehalt (O. Vogel) 60.

Wollastonit, spektralanalytisch gehalten (O. Vogel) 59.

Z.

Zink, Doppelhalogenverbindungen, Cäsium, s. u. Cäsium.

— maßanalytische Bestimmungen

— Oxydation unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (Mor. Traube) 96 R.

— Trennung von Blei durch Wasserstoffsuperoxyd (P. Jannasch und Lesinsky) 493 R.

— Verhalten gegen Metallsalze (A. Villiers und F. Berg)

t, Dissoziation (H. Gold-
nd K. L. Syngros) 133.
spektralanalytisches Ver-
Vogel) 60.

onat, Verbindung mit
min, s. u. Bihydroxylamin-
nat.

erolytische Trennung von
204, 205, Kupfer 201, 202,
er 208, 209, Wismut 207
mucker).

g von Blei (P. Jannasch
temmler) 249 R.

gegen Salpetersäure (C.
lker) 98 R.

Zinn und Zinnoxid (F. Emich) 314 R.

Zinnoxid, Spektrum in der Leucht-
gassauerstofflampe (O. Vogel) 49.

Zinnsäure, Verbindungen mit Oxal-
säure (E. Péchard) 241 R.

Zinnsäurehydrosol, Darstellung
und Eigenschaften (Graham) 82 C.,
(E. A. Schneider) 83.

Zinnjodid, Krystallsystem (J. W.
Retgers) 217, 409 R.

Zirkon, Gewinnung aus Mineralien
(L. Troost) 241 R.

Zuckerlösungen, Lösungsvermögen
für Schwermetallsalze (J. Stern und
J. Fränkel) 406 R.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

A.

- Affret, A. und F. Gounard, Axinit von l'Oisano 323 R.
Allaire, H., s. Rousseau.
Angeli, Angelo, Neue Art der Darstellung des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure 400 R.
Anthon, T. E., Trennung von Nickel und Kobalt 355 C.
Arrhenius, J., Elektrolyse von Alkalisalzen 94 R.
Aschoff, K. s. Jannasch, P.

B.

- Bachofen, F., s. Lunge.
Baker, Isomorphismus von Vanadaten und Phosphaten 339 C.
Bancroft, W. D., Das chemische Potential der Metalle 397 R.
Batelli, A., Zustand der Materie beim kritischen Punkte 309 R.
Bartoli und Stracciati, Spezifische Wärme des Wassers 311 R.
Bayer, A., Direkte Bestimmung von Kali und Natron mittelst der Bitartarat-Methode 316 R.
Bayley, W. S., Aktinolith-Magnetit-Schiefer aus der Mesabé-Eisen-Region in Nordost-Minnesota 408 R.
Beach, Frederick E., Benutzung von Kupfernitrat im Voltameter, und das elektrochemische Äquivalent des Kupfers 397 R.
Beadle, Clayton, Prüfung von Papier auf metallische Partikeln 319 R.

- Becquerel, Krystallisierte oxydhydrat 467 C.
Beill, A., Einfluß der Temperatur auf die Ozonbildung 96 R.
Belzer, M. L., Trennung und Antimon 404 R.
van Bemmelen, J. M., Das Verhalten von Kupferoxyd und das krystallinische Kupferoxyd 406.
Berthelot, Einige im Mittel bekannte Metallegierungen — und Matignon, Verhältnisse der wärmehaltigsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe 238 R.
Berzelius, Dikaliumphosphat — blaßgelber Phosphor 224 — Thoriumsulfide 75 C. — Verhalten von Vanadinsäure mit Gerbstoff 374 C.
Bigot, G., Regenerationsfähigkeit 102 R.
Biltz, Heinrich, Über Selen 103 R.
Blaserna, Das thermische Verhalten magnetisierter Metalle 398 R.
Bloch, s. Schlagdenhauffen
Bodenstein, M. und Victor, Die Zersetzung des Jodwasserstoffs in der Hitze 95 R.
Bodisko, A., Lösungsvermögen in zweifach gewässerten Lithiumsalzen 484 R.
Böttger, Krystallisiertes Kupferoxydhydrat 467 C. — Verhalten von Vanadinsäure mit Gerbstoff 374 C.

M., Basische krystallisierte des Kupfers und Kobalts

ky, A., Hydrate des Chlorlithiums 489 R.

udran, Lecoq, Samar. R.

1, L., Über die Notiz des as Cornelius bezüglich des ses der Energien der fort- en und inneren Bewegung oleküle 95 R.

W., Apparate, neue, elektrolytische Darstellung li- und Erdalkali-Metalle

ngen zu Moissans Ver- etreffend die Reduzierbar- metalloxyde 239 R.

maschine, neue, für metal- Versuchslaboratorien und 18 R.

r, A., Bestimmung des f volumetrischem Wege mit atrium 405 R.

r, C. H., Mineralwässer von Yorkshire 102 R.

g von Säuren und Basen en, welche Calcium, Mag- kohlénsäure und Schwefel- halten. Zusammensetzung alwässern 102 R.

H., Magnesiahaltige Kreide Gegend von Guise (Aisne)

D., Salpetersäurebestim- mittelst Eisenchlorür und id 335 C.

, Dissoziation des Wassers

s. Lummer.

, Philip E., Trennung ers und Cadmiums nach methode 492 R.

l., Ozonbildung bei hohen uren 311 R.

A. H., Aluminiumverfahren wart 406 R.

Buchner, Lösliche kolloidale Modi- fikation des Baryumsulfats 491 R.

Bugarszky, St., Chemische Gleich- gewichtszustände 310 R.

— s. Liebermann.

Buisine. A. und P., Reinigung der Abwässer der Stadt Paris mittelst Eisenoxydulsulfats 252 R.

Buisman, M. und A. van Linge, Phosphate von Florida 322 R.

C.

Camichel, Ch., Absorption des Lichtes in flüssigem Brom 310 R.

Campbell, G. F. s. Wells, H. L.

Carnegie, Verhalten des Eisen- chlorids gegen Kaliumjodid 337 C.

Carnot, A., Bestimmung des Man- gans durch die Oxydationsmethoden 249 R.

— Fällung von Mangan durch Wasser- stoffsuperoxyd und Ammoniak be- hufs gewichtsanalytischer oder volu- metrischer Bestimmung 100 R., 316 R.

— Trennung von Vanadinsäure und Chromsäure 381 C.

Carrara, Elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungs- vermögen 398 R.

— Molekulargewicht und Brechungs- vermögen des Wasserstoffsuperoxydes 485 R.

Chassevant, A., Über einige neue Doppelchloride 313 R.

Le Chatelier, H., Bestimmung ge- ringer Mengen brennbarer Gase in der Luft 252 R.

— Dissoziation des Calciumplumbates 239 R.

Chydenius, Thoriumsulfide 76 C.

Clark, John, Anwendung von Na- triumsuperoxyd als analytisches Rea- gens 403 R.

— Fleitmanns Probe auf Arsensäure 101 R.

— Verbesserung der Reinschen Arsen- probe 100 R.

- Clarke, Atomgewicht des Molybdäns 280 C.
— Konstitution der Lithionglimmer 409 R.
Classen, A., Trennung des Kupfers von Wismut 299.
— Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse (Herrn Rüdorff zur Erwiderung) 231.
Claudet, Reindarstellung von Kobaltsalzen 356 C.
de Clermont, Ph., Oxydation des Nickelsulfürs 316 R.
Cleve, P., Thoriumsulfid 76 C.
Cochin, D., Flammen-Spektra einiger Metalle 102 R.
Crobaugh, Frank L., Cadmiumchlorid als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff 321 R.
Crudorff, W. R. und J. White, Molekulargewicht von Wasserstoff-superoxyd und Benzoylsuperoxyd 237 R.
Curtius, Verhalten von Hydrazinsalzen gegen salzsaures Platinchlorid 1 C.

D.

- Damour, A., Anwendung des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien 103 R.
Darracq, Verhalten des primären Kaliumphosphates beim Glühen mit Kali oder Kaliumchlorat 393 C.
Debray, Atomgewicht des Molybdäns 280 C.
Deeley, R. M., Neues Diagramm und periodische Tabelle der Elemente 239 R.
Delvaux, G., Trennung von Nickel und Kobalt 358 C.
Dehérain, P., Sand der Wüste von Unterägypten 323 R.
Demarçay, Eug., Elementare Natur des Samariums 240 R.
Diek, H. L., s. Smith, E. F.
Dirvell, Trennung von Nickel und Kobalt 358 C.

- Ditte, A., Zersetzung von Kalium-Natriumstannat unter der Einwirkung von Kohlensäure oder von Ammoniumcarbonaten 401 R.
— Zersetzung der Alkalialuminate in Gegenwart von Thonerde durch Kohlensäure. — Industrielle Herstellung der Thonerde 406 R.
— und R. Metzner, Einwirkung von Salzsäure auf Antimon und Arsen 241 R.
Donath, Ed., Kobalt 100 R.
Droop-Richmond, H., Sättigungsgrenzen von Salzlösungen 309 R.
Dudley, Wm. L., Einwirkung von gasförmigen Salzsäuren und Ammoniak auf Platinmetalle 316 R.
— Elektrolyse von Iridium, Platin, Rhodium, ein elektrolytisches Verfahren zum Erzielen eines konstanten Gehalts zu einer Anwendung einer Iridiumanode 406 R.
Duflos, Umsetzung zwischen Kaliumchlorid und Kaliumjodid 3 R.
Dumas, Atomgewicht des Molybdäns 280 C.
Duppee, L. C., s. Wells, H.

E.

- Eakins, L. G., Meteorit von Canyon, Tennessee 495 R.
Eder, J. M. und R. Valer, Untersuchung der ultravioletten Linienspektren elementaren Bor 399 R.
— — Verlauf der Bunsenschen Reaktionen im ultravioletten Spektrum; Flammenspektrum von Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Barium u. das Verbindungsvermögen der Borsäure 305 R.
Elbs, K., Darstellung von Ammoniumpersulfat 488 R.
Emich, F., Zur Kenntnis des Borsäure und seines Oxydes 314 R.
Erdmann, H., Neuere Entwicklungen der pharmazeutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der pharmazeutisch gewonnenen Heilmittel

Erdmann, H., Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff 312 R.

Ernst, O., Neuer Hahn für Vacuum-exsiccatoren 251 R.

F.

Fahrion, W., Hübls Jodadditionsmethode 493 R.

Fairley, T., Bestimmung von Chlor im Wasser 321 R.

Favrel, M. G., Volumetrische Bestimmung der Alkalien in den Alkalianseniten 101 R, 404 R.

— Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure und der Alkalipyrophosphate 101 R.

Filhol und Senderens, Natriumdiphosphat 465 C.

Fischer, Ferd., Mischgas und Generatorgas 319 R.

Fischer, N. W., Trennung von Nickel und Kobalt 355 C.

Flawitzky, Flawian, Die Prinzipien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussetzungen derselben 399 R.

— System der Halogensalze auf Grund der Theorie der chemischen Formen 489 R.

Fleitmann, Metaphosphate 17 C., 18 C., Verhalten des Natriumammoniumphosphates beim Erhitzen 17 C., lösliche Dimetaphosphate 19 C., Tetrametaphosphate 20 C.

— und Henneberg, Modifikationen der Phosphorsäure 15 C.

Forde, Allen P., Bestimmung der Kieselsäure nach Drowns Methode 321 R.

Förster, J., s. Stern.

Förster, Leo K., Gelatinöses Silbercyanid 402 R.

Förster, A., Zur Geschichte der Kalidüngerfabrikation in Stafsfurt 251 R.

Förster, E., s. Sonne.

Fresenius, Salpetersäurebestimmung mittelst Eisenchlorür und Kaliumjodid 334 C.

— Trennung des Baryts, Strontians und Kalks 100 R.

— Verhalten des Salmiaks bei Wasserbadtemperatur 279 C.

— R. und W., Charakterisierung des Portland-Cementes 406 R.

Freundenberg, H., Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolitische Metalltrennungen 310 R.

Friedheim, Carl, Die sogenannten Phosphorvanadinsäuren und ihre Salze (VII. Mitteil. über komplexe Säuren). Teil II: Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Vanadaten des Kaliums und Natriums nach Versuchen von Karl Michaelis 437.

Friedrich, H., Über Bleitetrachlorid 98 R.

G.

Gänge, C., Anleitung zur Spektralanalyse 410 R.

Gal, J., Weicher Schwefel, erhalten aus Schwefeldampf durch Flüssigkeiten 244 R.

Gantter, F., Neues Gasvolumeter von allgemeiner Verwendbarkeit 406 R.

Garnier, J., Wirkung der Elektrizität auf die Kohlenstoffaufnahme des Eisens durch Cementierung 252 R.

Garnier, M. M., Zwei Hauptpunkte des toxikologischen Nachweises der Metalle 404 R.

Gautier, A., Bildung von natürlichen Eisen- und Thonerdephosphaten. Erscheinungen der Fossilienbildung 322 R.

— Entstehung der natürlichen Phosphate, insbesondere derjenigen, die den Phosphor organisierten Wesen verdanken 103 R.

Ghira, A., Atomerefraktion des Bors 95 R.

— Molekularvolumen einiger Borverbindungen 238 R.

- Clarke, Atomgewicht des Molybdäns 280 C.
 — Konstitution der Lithionglimmer 409 R.
 Classen, A., Trennung des Kupfers von Wismut 299.
 — Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse (Herrn Rüdorff zur Erwiderung) 231.
 Claudet, Reindarstellung von Kobaltsalzen 356 C.
 de Clermont, Ph., Oxydation des Nickelsulfürs 316 R.
 Cleve, P., Thoriumsulfid 76 C.
 Cochin, D., Flammen-Spektren einiger Metalle 102 R.
 Crobaugh, Frank L., Cadmiumchlorid als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff 321 R.
 Crudorff, W. R. und J. White, Molekulargewicht von Wasserstoff-superoxyd und Benzoylsuperoxyd 237 R.
 Curtius, Verhalten von Hydrazinsalzen gegen salzsaures Platinchlorid 1 C.

D.

- Damour, A., Anwendung des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien 103 R.
 Darracq, Verhalten des primären Kaliumphosphates beim Glühen mit Kali oder Kaliumchlorat 393 C.
 Debray, Atomgewicht des Molybdäns 280 C.
 Deeley, R. M., Neues Diagramm und periodische Tabelle der Elemente 239 R.
 Delvaux, G., Trennung von Nickel und Kobalt 358 C.
 Dehérain, P., Sand der Wüste von Unterägypten 323 R.
 Demarçay, Eug., Elementare Natur des Samariums 240 R.
 Diek, H. L., s. Smith, E. F.
 Dirvell, Trennung von Nickel und Kobalt 358 C.

- Ditte, A., Zersetzung von Kalium- und Natriumstannat unter der Einwirkung von Kohlensäure oder von Alkalikarbonaten 401 R.
 — Zersetzung der Alkalialuminate bei Gegenwart von Thonerde oder Kohlensäure. — Industrielle Darstellung der Thonerde 406.
 — und R. Metzner, Einwirkung von Salzsäure auf Antimon und Wismut 241 R.
 Donath, Ed., Kobalt 100 R.
 Droop-Richmond, H., Siedepunkte von Salzlösungen 309 R.
 Dudley, Wm. L., Einwirkung von gasförmigen Salzsäuren und Sauerstoff auf Platinmetalle 316 R.
 — Elektrolyse von Iridium, eine Methode, ein elektrolytisches Bad von konstantem Gehalt zu erzielen, ohne Anwendung einer (Iridium) Anode 406 R.
 Duflos, Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid 334 C.
 Dumas, Atomgewicht des Molybdäns 280 C.
 Duppee, L. C., s. Wells, H. L.

E.

- Eakins, L. G. Meteorit von Hamblen County, Tennessee 495 R.
 Eder, J. M. und R. Valenta, Das ultraviolette Linienspektrum des elementaren Bor 399 R.
 — — Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum; Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum u. das Verbindungsspektrum der Borsäure 305 R.
 Elbs, K., Darstellung von Ammoniumpersulfat 488 R.
 Emich, F., Zur Kenntnis des Zinns und seines Oxydes 314 R.
 Erdmann, H., Neuere Entwicklung der pharmazeutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel 251 R.

n, H., Oxydation des Chloro-
mit Chromsäure und Darstel-
von Phosgen aus Tetrachlor-
stoff 312 R.

O., Neuer Hahn für Vacuum-
toren 251 R.

F.

i, W., Hübls Jodadditions-
le 493 R.

, T., Bestimmung von Chlor
asser 321 R.

M. G., Volumetrische Be-
ng der Alkalien in den
rseniten 101 R, 404 R.

metrische Bestimmung der
osphorsäure und der Alkali-
osphate 101 R.

und Senderens, Natrium-
phat 465 C.

, Ferd., Mischgas und Ge-
gas 319 R.

, N. W., Trennung von
und Kobalt 355 C.

ky, Flawian, Die Prinzipien
eorie der chemischen Formen
nige Voraussetzungen derselben

n der Halogensalze auf Grund
eorie der chemischen Formen

nn, Metaphosphate 17 C.,
Verhalten des Natriumammo-
osphates beim Erhitzen 17 C.,
e Dimetaphosphate 19 C.,
etaphosphate 20 C.

Henneberg, Modifikationen
osphorsäure 15 C.

Allen P., Bestimmung der
säure nach Drowns Methode

l, J., s. Stern.

Leo K., Gelatinöses Silber-
402 R.

A., Zur Geschichte der
ngerfabrikation in Stassfurt

E., s. Sonne.

Fresenius, Salpetersäurebestimmung
mittelst Eisenchlorür und Kalium-
jodid 334 C.

— Trennung des Baryts, Strontians
und Kalks 100 R.

— Verhalten des Salmiaks bei Wasser-
badtemperatur 279 C.

— R. und W., Charakterisierung des
Portland-Cementes 406 R.

Freudenberg, H., Bedeutung der
elektromotorischen Kraft für elektro-
lytische Metalltrennungen 310 R.

Friedheim, Carl, Die sogenannten
Phosphorvanadinsäuren und ihre
Salze (VII. Mitteil. über komplexe
Säuren). Teil II: Wechselwirkung
zwischen Phosphaten und Vanadaten
des Kaliums und Natriums nach
Versuchen von Karl Michaelis 437.

Friedrich, H., Über Bleitetrachlorid
98 R.

G.

Gänge, C., Anleitung zur Spektral-
analyse 410 R.

Gal, J., Weicher Schwefel, erhalten
aus Schwefeldampf durch Flüssig-
keiten 244 R.

Gantter, F., Neues Gasvolumeter von
allgemeiner Verwendbarkeit 406 R.

Garnier, J., Wirkung der Elektrizität
auf die Kohlenstoffaufnahme des
Eisens durch Cementierung 252 R.

Garnier, M. M., Zwei Hauptpunkte
des toxikologischen Nachweises der
Metalle 404 R.

Gautier, A., Bildung von natürlichen
Eisen- und Thonerdephosphaten. Er-
scheinungen der Fossilienbildung
322 R.

— Entstehung der natürlichen Phos-
phate, insbesondere derjenigen, die
den Phosphor organisierten Wesen
verdanken 103 R.

Ghira, A., Atomerefraktion des Bors
95 R.

— Molekularvolumen einiger Borver-
bindungen 238 R.

v. Klecki, Valerian, Kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben großen Mengen von Eisen 374.

— Über die Trennung von Vanadinsäure und Chromsäure 381.

Kistiakowsky, W., Über den Verlauf der chemischen Reaktion im homogenen Stadium bei konstanter Temperatur 485 R.

Klobb, T., Isomorphismus der wasserfreien Alaune 409 R.

Knörtzer, Entschwefelung von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl 319 R.

Knörtzer, M., Goldextraktion aus Erzen mittelst Kaliumcyanids 252 R.

— Raffinage von rohem Wismut 252 R.

— Verhüttung von Titaneisenerzen im Hochofen 252 R.

von Knorre, s. Ilinski.

Kolotow, Verhalten von Natronhydrat gegen Hydroxylamin 488 R.

Kohlrausch, F. und F. Rose, Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen 237 R., 310 R.

de Koninck, L. L., Kohlenstoffbestimmung im Stahl 321 R.

— Neuer Schwefelwasserstoff-Apparat für analytische Laboratorien 405 R.

— Zuverlässiger Destillieraufsatz 251 R.

Konowaloff, D., Elektrisches Leitvermögen von Lösungen. II. 484 R.

Kooij, D. M., Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffes 310 R.

Kossmann, B., Entmischung (Läuterung) der Legierungen und Zerfall der Metalle 252 R.

— Korrosion von Flus- und Schweisseisen und Zerfall von Legierungen 245 R.

Kraut, K., Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades 278.

Kronberg, H., Bestimmung der Molekulargröße aus dem Verdunstungsvermögen 238 R.

Kroupa, C., Schwefelsäure bei Russels Verfahren und der übrigen Hyposulfitphaltenen Edelmetallsulfid

Krüfs, Gerhard und Vo
Zur Kenntniss der Schwundungen des Thoriums 75.

— Hugo, Kolorimeter mit Brodhunschem Prismenpaar

Küster, F. W., Über das verdünnter Lösungen von in Zinn, ein Beitrag zur festen Lösungen 485 R.

Kundrat, Verhalten der schwefelsäure 375 C.

Kuriloff, W., Dissoziation als Zeichen der individuellen chemischen Verbindungen

L.

van Laar, J. J., Verhalten mischen und kalorische bei der kritischen 7 95 R.

Landolt, H., Untersuchung etwaige Änderungen der gewichtes chemisch sich u Körper 311 R.

Laugier, Trennung von Kobalt 355 C.

Lea, Carey M., Über endo Reaktionen, verursacht chanische Kraft 330.

Leduc, A., Dichte, Kompression und Ausdehnung des säureanhydrids 313 R.

Lesinsky, J., s. Jannasch
Lévy, Lucien, Verhalten nadinschwefelsäure 375 C

Leybold, W., Bestimmung in Gasreinigungsmassen 4

Lezé, R., Filtration von 251 R.

Liebermann, L. u. St. B.
Beiträge zur Theorie der Lösungen von Salzgemisch

Liebig, Trennung von Kobalt 356 C.

1, B. und March-
., Zur Kenntniss der
der salpetrigen Säure in
n Salpetersäure 288.

metaphosphate 19 C.

Valdemar, Die gold-
aufsaden des Meadow
nien 408 R.

C. E., Existenz von
in Lösung 96 R.

A., s. Buisman.

ruyn, M. C. A., Das
n 96 R.

es, s. Jannasch, P.

., Chemische Notizen

hard, Kohlenstoffbe-
Stahl und neue Methode
0 R.

., Fehlerquelle bei der
von Phosphorsäure mit
tur 403 R.

Ausscheidung von Kohle
nern 319 R.

oring.

Unterschwefligsaures
nd übermangansaures
R.

go, Über hexametaphos-
alze 15.

Versuche über Ver-
401 R.

Broduhn, Prismen-

rg, Apparat zur Be-
der Einwirkung von
und Gase aufeinander,

ung am Kohlensäure-
Lunge und Marchlewsky

bachofen, Spezifische
von Chlorkalklösungen

Berichtigungen zu einer
von Henry Moissan 98 R.
r schwarzen Farbe der
und Anthracite 98 R.

Chem. V

Lwoff, Al., Ergänzung der Lunge-
schen Tabellen zur Reduktion von
Gasvolumen für verschiedene Drucke
318 R.

M.

Maas, Philip, s. Smith, E. F.

Macnair, D. S., Quantitative Methode
der Trennung von Jod von Chlor
und Brom 402 R.

Madrell, Metaphosphate 16 C., 18 C.

Magnanini, Gaetano, Hypothese
der Farbe der Jonen 398 R.

— — Über den osmotischen Druck.
238 R.

Mahlke, A., Messung von Tempe-
raturen bis 550° mittelst Queck-
silberthermometer 318 R.

— Thermostat für Temperaturen
zwischen 50 und 300°, 102 R.

Mahon, R. W., Modifikation der
Zinnchlorürmethode zur Eisentitration
250 R.

Mai, J., s. Jannasch, P.

Mandelin, Verhalten der Vanadin-
schwefelsäure gegen Alkaloide, Gly-
koside etc. 375 C.

Maquenne, Über einige Eigenschaf-
ten der Erd-Alkalimetalle 314 R.

Marbery, Ch. T., Wie Chemie am
besten gelehrt wird 487 R.

Marchlewski, Leo. P., Sulfidschwe-
felbestimmungsmethoden 406 R.

— Zur Frage der Existenzfähigkeit
der salpetrigen Säure in wässriger
Lösung 88.

— s. Liljensztern, B.

Markl, A. K., Reitersicherung zu
analytischen Wagen 406 R.

Maskelyne, Gelber Phosphor 224 C.

Matignon, s. Berthelot.

Mayer, Alfred M., Erscheinungen
bei gleichzeitig zusammentreffenden
Kontrastfarben; Photometer zur
Messung der Intensität verschieden
gefärbten Lichtes 398 R.

Melikoff, P., Analyse des Meteoriten
von Wawilowka 323 R.

Metzner, R., s. Ditte.
Meunier, St., Zwei türkische Meteoriten 323 R.
Meyer, Loth., Atomgewicht des Molybdäns 280 C.
— **V. und Riddle, W.**, Schmelzpunkte anorganischer Salze 489 R.
— s. Bodenstein.
Meyerhoffer, W., Die Knicke der Hydrattheorie 485 R.
— **Kryohydratische Quintupelpunkte** 238 R.
— Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsyste men 237 R.
— **Phasenregel und ihre Anwendungen** 409 R.
Michaelis, Karl, s. Friedheim, C.
Mijers, M. J., Konstitution des Chlorkalks, aufgeklärt durch die Dissoziation dieser Verbindung 240 R.
Miolati, A., s. Werner, A.
Mitchell, C. A., Die schwarze Modifikation von Antimontrisulfid 315 R.
Mitscherlich, A., Anwendung der Knallgas- und Leuchtgassauerstoffflamme in der Spektralanalyse 43 C.
Mohr, Eisenoxydbestimmung mittelst Kaliumjodid 334 C., 335 C.
Moissan, H., Bestimmung des Bors 101 R.
— Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Siliciumkarbids 400 R.
— **Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf den Diamanten, das Bor und das krystallisierte Silicium** 400 R.
— **Eisen von Ovifak** 104 R.
— **Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Verflüchtigen mittelst der Hitze des elektrischen Flammenbogens** 239 R.
Montemartini, Existenzfähigkeit des Stickstoffperoxyds in Salpetersäure 289 C.
Moses, Alfred J., Mineralogische Notizen 103 R.

Mühlhäuser, Otto,
karbid 82.
— **Die Karbide des S**
319 R.
Muthmann, W., Bericht

N.

Naccari, Andrea, Der
Druck 398.
Napoli, Gelber Phosphor
Nasini, R., Atomresonanz
Strahlen von unendlicher
länge 95 R.
— **Mitteilungen aus dem**
Institut der Universität
Neher, Fred., Rasche
vollständige Fällung von
Pentasulfid und zur Trennung
selben von Wismut, Irid
und ähnlichen Metalle
Neitzel, E., Titerstellung
mittelst Natriummetall
Neumann, B., Nachweis
niaks mit Nessler'schem Reagens
Nibelius, A. W., Eigenschaften
Wasserbades 493 R.
Nickel, E., Ermittlung der
lichen Anordnung im Perioden-
— **Zur Ermittlung der selteneren**
Winkelgrößen auf kristallogra-
phischen Wege 310 R.
Nissenson, H. und C., Ein-
richtung des elektrolytischen
ratoriums der Aktien-Gesellschaft
Stolberg-Westfalen 406
Nordenskiöld, A. E., Über
Scheele 324 R.
Noyes, A. A., Bestimmung
lytischen Dissoziation
mittelst Löslichkeitsverhältnisse

O.

Oberholtzer, Vicker
Edgar F.
Orndorff, W. R. und J.
Molekulargewicht von
superoxyd und Benzol
310 R.

W., Chemische Energie
bert, Abhängigkeit che-
reaktionen von der Gegen-
Wassers 311 R.

L., Chlorosulfüredes Arsens
nons 241 R.
de von Arsen und Antimon

P.

J., Fünffach gewässertes
Brom-Kalium 490 R.

er, F., Ursprung des Na-
tes der Luft und mecha-
wirkungen desselben 313 R.
rennung von Nickel und
7 C.

E., Verbindungen der Mo-
it schwefliger Säure 243 R.
ngen der Oxalsäure mit
e und Zinnsäure 241 R.
ngen der selenigen Säure
laten und molybdänselenige
R.

H., Absorption von Selen-
f durch flüssiges Selen bei
nperatur 244 R.

Krystallisiertes Kupferoxyd-
8 C.

n jr., Henry, Malsana-
Phosphorsäurebestimmung

Samuel L., Canfieldit,
Germanium-Mineral, und
sche Zusammensetzung des
407 R.

n aus den Manganminen
arcel, Piemont 494 R.

Pentlandit von Sudbury,
anada, nebst Bemerkungen
vermutete neue Abarten
ben Gegend 103 R.

E., Doppelhalogenverbin-
s Goldes, eine Replik 245 R.

Julius, Über die quanti-
stimmung des Hydrazins
insalzen 1.

Phinney, J. J., Behandlung von
Baryumsulfat in der Analyse 100 R.

Phipson, T. L., Ursprung des
Sauerstoffes in der Erdatmosphäre
311 R., 487 R.

Phookan, R. D., Über die Ver-
dampfungsgeschwindigkeit von Kör-
pern in verschiedenen Atmosphären
II. 69.

Pickering, Spencer Umfreville,
Eigenschaften einiger starker Lö-
sungen 397 R.

— Gefrierpunkte von Chlornatrium-
lösungen 237 R., 309 R.

— Hydratedes Bromwasserstoffes 239 R.

-- Hydrate der Jodwasserstoffsäure
488 R.

— Hydrate von Natrium-, Kalium- und
Lithium-Hydroxyd 239 R.

— Stereoisomerie von Stickstoffver-
bindungen 400 R.

van der Plaats, J. D., Atomgewichte
von Stas 239 R., 311 R.

Prelinger, O., Zur Chemie des Man-
gans 315 R.

Prescott, A. B., Fortschritte der
analytischen Chemie 487 R.

Priest, Martin, s. Shenstone.

Pollard, W., s. Hutchinson.

Potilitzin, A., Halbgewässertes
Calciumsulfat 490 R.

— Übersättigte Lösung des Gipses
490 R.

Poulenc, Fluorverbindungen des
Kupfers 245 R.

Puchanow, N., Elektrische Leitungs-
fähigkeit wässriger Lösungen von
Kupferchlorid 484 R.

R.

Randall, Wyatt W., Doppelchloride
von Blei und Ammonium 314 R.

Rammelsberg, Einteilung der Vana-
date 438 C., Isomorphismus von
Phosphaten und Vanadaten 439 C.

Ramsay, William und John
Shields, Molekulare Zusammen-
setzung von Flüssigkeiten 397 R.

Ramsay, William, Siedepunkt des Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und Schmelzpunkt festen Stickoxyduls 97 R.

von Recklinghausen, Max, Das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C. 251 R.

Recoura, A., Chromdischwefelsäure, Chromtrischwefelsäure und Chromsulfochromsäure 99 R.

— Chrompyroschwefelsäure und Pyroschwefelsäurechromhydrat 242 R.

— Chromsulfosäure, Chromdisulfosäure, Chromtrisulfosäure und metallische Chromsulfate 241 R.

Reinitzer, B., Künstliche Trona 407.

Remmler, W., s. Jannasch.

Retgers, J. W., Krystallsystem des Zinnjodides 217, 409 R.

— Die Umwandlung des gelben Phosphors in den roten 211.

Reychler, A., Die angebliche Diffusion gewisser Gase durch eine Kautschukmembrane 94 R.

Rheineck, H., Die chemischen Grundformeln der Turmalins 323 R.

— Die chemische Natur des Axinit 323 R.

Richards, Th. W., Atomgewichtsbestimmungen des Kupfers, besp. von G. Hinrichs 294.

Riddle, W., s. Meyer, V.

Rizzo, G. B., Absorption des Lichtes im Platin bei verschiedenen Temperaturen 398 R.

Roberts, Charlotte F., Bestimmung von Chloraten und Nitraten, sowie von Nitriten und Nitraten in einer Operation 403 R.

— Reduktion der Salpetersäure durch Ferrosalze 403 R.

Ragow, M., Volumänderungen in wässerigen Lösungen 95 R.

Roozeboom, N. W. Bakhuis, Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen 397 R.

Roscoe, Einteilung der V. 438 C., Isomorphismus mit Pho 439 C.

Rose, Fr., Trennung von Nic Kobalt 357 C.

— F., s. Kohlrausch.

— H., Metaphosphate 16 C., Verhalten des Natriumammonphosphates beim Erhitzen 17

— — Trennung von Nick Kobalt 355 C.

Rousseau, G., Basicität der nigen Säure 244 R.

— und H. Allaire, Bromierte, Bromborate des Eisen Zinks 240 R.

— Cyklische Verdichtung von stoff 311 R.

Rouvier, G., Bindung des Jodstärke 313 R.

Rowland, Henry A., Neue von Normal-Wellenlängen 9

Rüdorff, Fr., Quantitative durch Elektrolyse 318 R.

Rüst, C., s. Nissenson.

Runge, C., s. Kayser.

S.

Salzer, Th., Borax als G der Acidimetrie 404 R.

Särnström, s. Guntz.

Salomon, F., Thermometer und thermoskop 251 R.

Sartorius, F., Hydrostatische und Hilfsmittel zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes Flüssigkeiten und festen 406 R.

Schäffer, H., Neue Methode Darstellung von Chromoxyd trockenem Wege 101 R.

Schaffner, Blaues kolloidales oxyd 467 C.

Schall, C., Studien mit dem Beschen Siedeapparat 310 R.

Schenke, V., Stickstoffbest. traten; Bestimmung des stickstoffes in Gemengen von

- mit anderen anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen 491 R.
- Schilow, P. F., Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd 487 R.
- Schlagdenhauffen und Bloch, Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff 400 R.
- Schmidt, G. C., Das periodische Gesetz 96 R.
- s. Ramsay.
- Schmucker, Samuel C., Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe 199.
- Schneider, E. A., Hydrogel des phosphorsauren Eisenoxyds 84.
- Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs 80.
- Zinnsäurehydrosol, Darstellung und Eigenschaften 82.
- Schneider, L., Chemische Untersuchung des Stahles 319 R.
- Schoen, C., Einwirkung des Lichtes auf das metawolframsaure Natron 401 R.
- G. A., Fabrikation von Natriumchlorat 101 R.
- Schönbein, Verhalten von Eisenchlorid gegen Kaliumjodid 334 C.
- Schönrock, O., Elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen 95 R.
- Schreinemakers, F. A. H., Kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen, mit oder ohne Doppelsalzbildung 310 R.
- Schweitzer, H., Neuer Wägeapparat 493 R.
- Scott, A., Zusammensetzung des Wasser dem Volum nach 94 R.
- van Seeuwen, M., Einfluß des Schwefels im Steinkohlengas auf die Bestimmung des Schwefels durch oxydierende Schmelzen 252 R.
- Senderens, s. Fiehol.
- Seubert, Karl, Über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide 334.
- Seubert, Karl und Dorner, A., Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff 339, 411.
- Shenstone, W. A. und Martin Priest, Bildung von Ozon aus Sauerstoff 399 R.
- Shepard, Charles M., Ausdehnung und Entwicklung der Düngindustrie 487 R.
- H. H. B., Handelsanalysen von mineralischem Phosphat mit Rücksicht auf Pyrit- oder Eisenoxydgehalt 494 R.
- Shields, John, Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen 309 R.
- s. Ramsay.
- Siebert, G., Kaskaden-Apparat aus Platin zur Konzentration der Schwefelsäure 251 R.
- Smith, E. F., Trennung des Kupfers von Wismut 197.
- und Dieck, Hermann L., Ein krystallisiertes wolframsaures Chromoxyd 13.
- und Philip Maas, Atomgewicht des Molybdäns 280.
- und Oberholtzer, Vickers, Über die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und metallisches Wolfram 63.
- Smyth jr., C. H., Alnoit, welcher eine ungewöhnliche Abart von Melilith enthält 408 R.
- Sörensen, S. P. L., Kritische Präparatenstudien 354.
- Sonne, W. und E. Franke, Die Mineralquellen des hessischen Solbades Salzhausen 319 R.
- Spraul, Phil., Anleitung zum maßanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium 323 R.
- Spring und Lucion, Blaues kolloidales Kupferoxyd 467 C.
- Spüller, J. und S. Kalmann, Chrombestimmung in Ferrochrom 493 R.

- Spüller, J. und S. Kalmann, Bestimmung des Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensekreten 407 R.
- Squier, George Owen, Elektrochemische Wirkungen infolge von Magnetisierung 238 R.
- Staats, Georg, Einfluß der Reibungselektrizität auf die Amalgambildung 316 R.
- van de Stadt, H. J., Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff 397 R.
- Staudenmaier, Ludwig, Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate 383.
- Stavenhagen, A., Verbindungen von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd 99 R.
- Stern, J. und J. Fränkel, Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen 406 R.
- Stewart, Wallace, Die absolute Wärmeleitungsfähigkeit von Kupfer und Eisen 95 R.
- Stillmann, Thos. B., Untersuchung des Portlandcements 494 R.
- Storch, L., Anwendung der Lehren der physikalischen Chemie für die Zwecke der analytischen und technischen Chemie 318 R.
- Stortenbeker, Verhalten von Jodwasserstoff gegen Eisenchlorid 429 C.
- Stracciati, s. Bartoli.
- Streng, Salpetersäurebestimmung mittelst Eisenchlorür und Kaliumjodid 334 C.
- Syngros, Kyriakos L., s. Goldschmidt, Heinrich.
- Szuhay, J., Jodstickstoff 488 R.
- T.**
- Tanatar, S., Bildung der untersalpetrigen Säure 488 R.
- Tarible, Verbindungen von Brombromid mit den Bromphosphorverbindungen 240 R.
- Tassilly, Über ein Calcium 314 R.
- Textor, Oscar, Ein geeigneter apparat oder ein Ersatz Schüttelmaschine bei der von Phosphorsäure 318 R.
- Methode zur schnellen technischen Analyse von Hochofenschlacke 319 R.
- Thompson, Trennung von Nickel und Kobalt 357 C.
- Thomson, Dikaliumphosphat — J. J., Elektrolyse von Nickel dampf 94.
- R. T., Phenolphthalein als Indikator 317 R.
- Thum, A., Beiträge zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure 313 R.
- Tichwinsky, M., Elektrolyse von Eisenvitriol 491 R.
- Tolomei, Giulio, Veränderung der Zusammensetzung haltiger Mineralwässer 102 I.
- Topf, Verhalten des Eisens gegen Kaliumjodid 428 C.
- Tóth, J., Methode zur quantitativen Bestimmung des gelben Phosphors 491 R.
- Traube, H., Das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 323 R.
- Isomorphie des Natriumchromats mit dem Natriumsulfit 323 I.
- Moritz, Berichtigung 96.
- — Konstitution des Wasserstoffperoxyds und Ozons 96 R.
- — Über die bei der freiwilligen Zersetzung des Zinks entstehenden Wasserstoffperoxydmengen und ihre Verbrennung durch Sauerstoff 96 R.
- Trevor, J. E., Fundamente der chemischen Theorie 487 R.
- Troost L., Extraktion von Zirkon und Thorium 241 R.
- Trumau, E. B., Extraktionsverfahren zur Analyse von in Wasser und Gasen 493 R.

U.

Ullmann, C., Titration chlorhaltiger
Laugen 493 R.

V.

Valenta, E., s. Eder.

Vater, H., Einfluss der Lösungs-
genossen auf die Krystallisation des
Calciumkarbonates 409 R

Veley, V. H., Trägheit von Ätzkalk
97 R.

Vernon, Rhombischer Phosphor 217 C.

Vèzes, M. M., Stickstoffhaltige Platin-
verbindungen 245 R.

Vignon, Leo, Bestimmung des Queck-
silbers in verdünnten Sublimat-
lösungen 249 R.

Villiers, M. A. und Fr. Berg, Be-
stimmung der Phosphorsäure 250 R.

— — — — — Einwirkung von Zink und Mag-
nesium auf Metallsalzlösungen und
Bestimmung des Kaliums 249 R.

Villon, A. M., Anwendung des Sauer-
stoffes in der Glasfabrikation 319 R.

Vogel, H. W., Anwendung der Knall-
gas- und Leuchtgassauerstofflamme
in der Spektralanalyse 43 C.

- Otto, Über die Anwendung der
Leuchtgassauerstofflamme zu spek-
tralanalytischen Mineraluntersuch-
ungen 42; Verhalten der wichtigeren
Elemente in der Flamme 44—50,
Anordnung der Versuche 50, Gang
der Analyse 51, 54.

Volk, Conrad, s. Krüfs, Gerhard.

W.

Wagner, E., Rosafärbung der Calcium-
chloratflüssigkeit 102 R.

— J., Farbe der Ionen 398 R.

— Rud., Verhalten von Vanadinsäure
gegen Gerbstoff 374 C.

Wahl, Wm. H., s. Greene.

Walden, P. T., s. Wells, H. L.

Walker, C. H. H., Produkte der Ein-
wirkung von Salpetersäure auf Zinn
98 R.

Walter, J., Abnutzung von Metall-
flächen durch dagegenströmenden
Wasserdampf 101 R.

Warren, H. N., Einwirkung von Sili-
cium auf die Metalle Gold, Silber,
Platin und Quecksilber 316 R.

Wedding, W., Bedeutung des Magne-
sits für die basische Ausfütterung
von Flusseisenöfen 101 R.

Wegscheider, R., Quantitative Be-
stimmung des Kupfers als Sulfür
317 R.

Wells, H. L. und G. F. Campbell,
Über Doppelchloride, -bromide,
-jodide von Cäsium mit Zink und
Magnesium 273.

— H. L. Cäsiumkupferchlorüre 306.

— und L. C. Dupee, Über Cäsium-
Kupferchloride 300.

— und P. T. Walden, Cäsium-
Kupferbromide 304.

— — — — — Über Doppelchloride, -bromide
und -jodide von Cäsium und Cad-
mium 266.

Werner, A. und A. Miolati, Bei-
träge zur Konstitution anorganischer
Verbindungen 311 R., 486 R.

Wheeler, H. L., Über Doppelhalogen-
verbindungen des Antimons und
Rubidiums 253.

White, John, s. Orndorff.

Wilde, Henry, Spektrum des
Thalliums und seine Beziehung zu
den homologen Spektren des Indiums
und Galliums 399 R.

Wildermann, Mejer, die nicht-
elektrolytische Dissoziation in
Lösungen 309 R.

Wiley, H. W., Lampe für kon-
stante monochromatische Flammen
493 R.

— Verbesserter Extraktionsapparat
493 R.

— Über Extraktionsapparate 493 R.

Williams, George H., Piedmondit
und Scheelit aus ehemaligem
Rhyolith von South Mountain, Pa.
408 R.

Winkler, Cl., Freibergs chemischer Boden 251 R.

— Künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Großbetriebe 322 R.

— Künstliche Trona 322 R., 407 R.

Witt, Otto N., Neue Laboratoriumsapparate 251 R.

Wöhler, Reinigung des Phosphors 215 C.

Wolkowicz, A., Ozon im Sinne des periodischen Systems 264 R.

Woulf, G., Die spezifischen Gewichte isomorpher Krystalle 323 R.

Wyis, J. J. A., Dissoziation des Wassers. II. 485 R.

Z.

Zechini, H. F., Atomrefraktion der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht 485 R.

— Über Brechungsvermögen des freien Phosphors und dessen Verbindungen mit monovalenten Elementen oder Gruppen; über dasjenige der Phosphorsäure und ihrer Natriumsalze 485 R.

Zengelis, K., Die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze 397 R.

Zimmermann, Trennung von Nickel und Kobalt 355 C.

Zeitschrift für anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

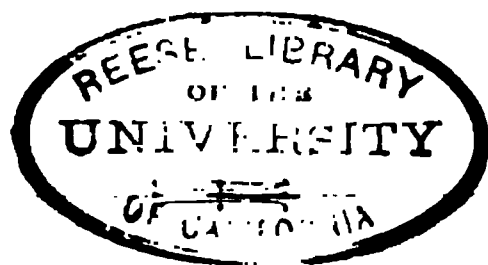
BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,
CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,
COOKE-Cambridge Mass., A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London,
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Berlin, W. GIBBS-Newport,
MPEL-Dresden, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover,
GE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg,
MEYER-Heidelberg, L. MOND-London, L. F. NILSON-Stockholm,
PICCINI-Rom, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Tübingen,
SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, CL. WINKLER-Freiberg
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss

in München.

Sechster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1894.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
ER, Zur Reinigung des Thoroxyds	1
EA, Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mecha- e Kraft. Zweite Abhandlung	2
HEIM, Beiträge zur Kenntniss der komplexen Säuren. VIII. .	11
" " " " " " IX. .	27
us und F. L. KORTRIGHT, Trennung des Thoriums von den nen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasser- aures Kalium	35
MITH, Elektrolytische Trennungen	40
MITH, Elektrochemische Notizen	43
RÜSS, Zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Thoriums. II.	49
und JAMES LOCKE, Über die chemische Zusammensetzung des its von Bourg d'Oisans in der Dauphiné	57
i, Über die Aufschliessung von Silikaten unter Druck durch entrierte Salzsäure. Vorläufige Mitteilung	72
WILLIAM RICHARDS, Neubestimmung des Atomgewichts von um. II.	89
SA, Über Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure. I. 128. II.	143
ACK, Über die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure Vanadinsäure	161
SCH und JAMES LOCKE, Chemische Untersuchung des Topases. nfige Mitteilung. Mit 1 Figur im Text.	168
SCH und JAMES LOCKE, Bestimmung des Wassers in hygros- chen Substanzen. Nachträgliche Mitteilung. Mit 1 Figur im Text.	176
Eine Prioritätseinwendung gegen M. CAREY LEA	176
ERGER, Über ein krystallisiertes, neutrales Magnesiumkarbonat	177
PHILLIPS, Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften sen. I. Mit 1 Figur im Text. 213. II.	229
KI, Über einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes . .	255
KI, Mitteilungen über Löslichkeitsverhältnisse. I. Mit 1 Figur ext.	260
H und B. HODGE, Nachweis und Abscheidung des Arsens bei nwart von Antimon und Zinn	269
HEIM, Beiträge zur Kenntniss der komplexen Säuren. X. . .	273
i, Über die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie über leichzeitige Ermittlung ihres Arsengehalts. IV. Mit 1 Figur ext	303

CASIMIR VON WOYCZYNSKI, Über die künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen	310
H. L. WELLS und S. L. PENFIELD, Über Thalliumtrijodid und seine Be- ziehung zu den Trijodiden der Alkalimetalle. Mit 3 Fig. im Text.	312
J. W. RETGERS, Über das gelbe Arsen	317
P. JANNASCH und JAMES LOCKE, Chemische Untersuchung des Topases .	321
M. CAREY LEA, Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie. III.	349
S. LÖWENTHAL, Zur Kenntnis der chlor- und amidochromsauren Salze . .	355
M. CAREY LEA, Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten einiger Säuren	369
HENRI ARCTOWSKI, Über die künstliche Darstellung von Haematit . . .	377
EDGAR F. SMITH und DANIEL L. WALLACE, Doppelbromüre von Palladium	380
EDGAR F. SMITH und GEORGE W. SARGENT, Über die Einwirkung von Phos- phorpentachlorid auf Molybdänsäure	384
F. KEHRMANN und E. BÖHM, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren VI.	386
H. ARCTOWSKI, Beiträge zur Kenntnis des Lösungsvorganges. II. Mit 4 Figuren im Text	392

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie	73.	195.	327.	411
Anorganische Chemie	75.	196.	332.	419
Analytische und angewandte Chemie	81.	203.	342.	435
Mineralogie und Krystallographie	85.	211.	345.	443

Bücherschau	87.	448
Sachregister		449
Autorenregister		466

Zur Reinigung des Thoroxyds.

Von
C. BÖTTINGER.

Der vor einiger Zeit verstorbene Dr. HEINRICH ORTH arbeitete zuletzt in meinem Laboratorium über das AUER'sche Gasglühlicht. Diese Arbeit erforderte die Reinigung der seltenen Erden. Ich fand Herr Dr. ORTH, daß die Beobachtung von BAHR¹, nach der sich oxalsaures Wasiumoxyd in warmem oxalsaurem Ammoniak in einer durch Säuren fällbaren Flüssigkeit löst, zur völligen Darstellung der Thorerde benutzt werden kann. Stärkste Salzsäure fällt nämlich jene Lösung und man erzielt beim Veraschen des Niederschlags ein absolut weißes und reines Oxyd. Letzteres reinigt sich, wenn es in der unten erwähnten Weise mit Schwefelsäure behandelt und das mit Salzsäure gereinigte, mit Wasser gewaschene, ausgerungene und getrocknete Gewebe mit der erzielten Lösung getränkt, ausgedrückt, getrocknet, verascht und geglüht wird, von der Farbe der Flamme und der Asche. Letztere ist rein weiß. Das Oxyd, welches aus dem nach der gewöhnlichen Weise dargestellten Oxalat gewonnen wird, liefert, in gleicher Weise verwendet, eine unreine Flammenfarbe und eine bräunlich gefärbte Asche.

Lösungen, mit welchen das Gewebe getränkt wird, lassen sich B. nach folgenden Angaben bereiten:

Oxalsaure Thorerde und Magnesiumsulfat werden im Molekulargewichtsverhältnis mit einander gemischt und verascht. Der Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, die überschüssige Säure abgeraucht. Auf Zusatz von Wasser löst sich nunmehr Magnesiumsulfat und ein Teil des Thoriumsulfats. Der ungelöst bleibende Rest des letzteren bildet mit der Lösung nach einiger Zeit eine Art Milch, in welcher sich Cersulfat auflöst. Es kann auch zu der Lösung des Thoriums und Magnesiums in konzentrierter Schwefelsäure Zirkonsulfat und etwas nicht zu starke Schwefelsäure gesetzt und die überschüssige Schwefelsäure dann abgeraucht werden. Der Rückstand löst sich vollkommen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die erzielte Flüssigkeit löst Cersulfat auf.

Chem. Tech.-Untersuchungslab. Privat. Darmstadt, 14. December 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1893.

¹ Gmelin-Kraut II. 1, 684.

Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft.

Zweite Abhandlung.

Umwandlungen von Energie durch gleitenden Druck.

Von

M. CAREY LEA.¹

Über die Beziehungen der zwei Arten von Energie, der mechanischen und chemischen, zu einander ist sehr wenig, wenn überhaupt etwas bekannt. Im zweiten Bande seines Lehrbuches bemerkt OSTWALD, daß hierüber „fast nichts“ bekannt sei.²

Es giebt eine Reihe bekannter Fälle, bei denen scheinbar die mechanische Energie in chemische Energie umgewandelt wird — fulminursaure Salze, Jodstickstoff und andere Substanzen explodieren durch Stoß — doch braucht man wohl kaum erst darauf hinzuweisen, daß alle diese Reaktionen exothermisch sind und daß der äußere Anstoß nur dazu dient, sie hervorzurufen. Wäre dieser Anstoß nicht erst nötig, so wären solche Verbindungen überhaupt nicht existenzfähig. Würde man derartige Reaktionen als wirkliche Umwandlungen von Energie auffassen, so würde folgerichtig kein Verhältnis zwischen Ursache und Wirkung bestehen; denn der Stoß, der hinreicht, um eine Spur eines fulminursauen Salzes zur Explosion zu bringen, kann zugleich eine unbegrenzte Quantität in die Luft sprengen, und der Funke, der ein Korn Schießpulver entzündet, bringt ebenso gut ein Pulvermagazin zur Explosion.

Es steht demnach zweifellos fest, daß keine wirkliche Umwandlung mechanischer Energie in chemische bisher bekannt ist. Die meisten Handbücher berühren diesen Gegenstand überhaupt nicht, nur Dr. HORSTMANN erörtert die Frage in seiner theoretischen Chemie, dem ersten Bande der letzten Ausgabe von GRAHAM OTTO's Chemie. Seine Ansichten hierüber sind so bezeichnend, daß ich einige Sätze wörtlich anführen will, indem ich das besonders im Druck hervorhebe, worauf ich mich speziell beziehe.

¹ Nach dem Manuskripte deutsch von A. ROSENHEIM.

² „Andererseits ist von dem Verhältnis zwischen mechanischer und chemischer Energie fast nichts bekannt.“ Wenige Zeilen weiter wird die Bemerkung mit Nachdruck wiederholt. Lehrbuch, zweite Ausgabe II, 12.

„Man muß nach alledem annehmen, daß wirklich durch grobmechanische Eingriffe der molekulare Bau gewisser chemischer Verbindungen erschüttert und zum Einsturz gebracht werden könne. Dies wird allerdings nur möglich sein bei Verbindungen, in deren Molekülen die Anordnung der Atome einem stabilen Gleichgewichte nicht entspricht, wo also die chemischen Kräfte selbst schon das Bestreben haben, aus den Bestandteilen der bestehenden Verbindung einfachere, beständigere Verbindungen zu bilden. Denn man kann nicht annehmen, daß durch den mechanischen Eingriff selbst chemische Veränderungen zu stande kommen.“¹

In einem anderen Kapitel sagt er mit gleichem Nachdruck:

„Durch mechanische Mittel allein kann ein Vorgang gegen das Streben der chemischen Kräfte nicht hervor gebracht werden. Durch Stoß oder Schlag läßt sich wohl das Molekulargebäude chemischer Verbindungen soweit erschüttern, daß den chemischen Kräften freies Spiel wird; aber gegen diese Kräfte vermögen wir die Atome mechanisch nicht zu trennen oder in bestimmter Art zu verbinden.“²

Diese Aussprüche eines hervorragenden Chemikers zeigen wohl zur Genüge, was man bisher von der Möglichkeit hielt, mechanische Energie in chemische überzuführen.

In meiner ersten Abhandlung³ habe ich, wie ich glaube, mit Erfolg qualitativ nachgewiesen, daß es möglich ist, wirklich endothermische Reaktionen durch mechanische Kraft hervorzubringen. In der vorliegenden Abhandlung werde ich eine größere Zahl solcher Reaktionen anführen und in einem Falle auch quantitative Resultate vorweisen, wenigstens insofern als es mir möglich war, das Reaktionsprodukt in wägbaren Mengen zu erhalten.

In dem ersten Teile wurden Zersetzungen beschrieben, die durch einfachen Druck allein hervorgebracht waren; Verbindungen, die durch exothermische Reaktionen sich gebildet hatten und demgemäß nur durch einen Aufwand von Energie gespalten werden konnten, wurden zersetzt. Die Untersuchung hätte vielleicht auf eine noch viel größere Reihe von Verbindungen ausgedehnt werden können. Doch da zeigte sich, daß die Wirkung der Kraft bei Anwendung von gleitendem Drucke so ungeheuer verstärkt wurde, daß eine

¹ Seite 350.

² Seite 594.

³ *Diese Zeitschr.* 5.

Zersetzung, die durch Druck allein erst durch eine Kraft von hunderttausenden von Pfunden hervorgerufen wurde, dann alle durch die Kraft der Hand bewirkt werden konnte, ja sogar, daß Zersetzungen, die selbst unter Einwirkung des stärksten Druck nicht vor sich gingen, sich bei Anwendung des gleitenden Druck ohne Schwierigkeit vollzogen.¹

I.

Bereits in einer früheren Veröffentlichung über die Zersetzung der Silberhalogenverbindung durch mechanische Kraft habe ich erwähnt, daß, sowie man Silberchlorid in einem Mörser stark zerreibt, sowohl der Mörser wie das Pistill mit einer tief purpurfarbigen, glänzenden Schicht (Photochlorid) überzogen wird, und daß dieses eine teilweise Reduktion des Silberchlorids anzeigt.

¹ Man hätte ohne Schwierigkeit weit größeren Druck hervorbringen können als ich ihn in meiner ersten Abhandlung beschrieben habe, und zwar würde das mit Hilfe einer Differentialschraube gelungen. Ich beabsichtigte hier eine Schraube von 40 bzw. $39\frac{1}{2}$ Windungen auf 10 Zoll anzuwenden. Der mechanische Effekt dieser Vorrichtung entspräche dem einer einfachen Schraube von 320 Windungen per Zoll, wenn ein derartiges Instrument von vollstän- fester Konstruktion überhaupt möglich wäre. Hierbei bedürfte es 40 voll- Umdrehungen um die Mutter, um $\frac{1}{8}$ Zoll vorwärts zu bewegen.

Diese Anordnung ergibt folgende Vergleichszahlen mit der früher angewandten. Um bei jener die Schraubstockbacken um einen Zoll einander näher zu rücken, mußte der Punkt des Hebels, an dem die Kraft wirkte, eine Strecke von 113·1 Fuß durchlaufen. Dies Verhältnis: 1 Zoll zu 113·1 Fuß = 1 : 1357 giebt den Wirkungswert des Instrumentes an.

Um andererseits bei der Doppelschraube die Mutter um $\frac{1}{8}$ Zoll vorwärts zu bewegen, mußte das Ende des zwei Fuß langen Hebels eine Strecke von 500 Fuß zurücklegen; dies entspricht dem Verhältnis von einem Zoll zu mehr als $\frac{3}{4}$ Meilen. Da der Kreisumfang, den der Hebel durchläuft, annähernd $12\frac{1}{2}$ Fuß beträgt und die Schraube 40 Umdrehungen machen muß, um die Mutter $\frac{1}{8}$ Zoll vorwärts zu bewegen, so erhält man das Verhältnis ein Zoll zu 4000 Fuß, gleich 1 : 48000, für den Wirkungswert dieser Vorrichtung. Wenn also zwei Männer an dem Ende des Hebels, jeder mit einer Kraft von 100 Pfunden ziehen, beträgt der Druck auf die Mutter (abgesehen von dem durch Reibung entstehenden Verlust) 9600000 Pfunde; doch kann man denselben durch Anwendung eines 4 Fuß langen Hebels leicht verdoppeln.

Eine derartige Vorrichtung wäre mithin gut anwendbar und besteht die einzige Schwierigkeit darin, eine hinlänglich solide Konstruktion, die der Anspannung Widerstand leistet, zu erhalten. Ich habe Zeichnungen des Apparates angefertigt, dann aber die Sache aufgegeben, als ich beobachtete, eine wie große größere Wirkung der gleitende Druck bei der Überführung mechanischer in chemische Energie ausübte.

Seitdem hat sich gezeigt, daß es keine wirksamere Methode giebt, den gleitenden Druck anzuwenden, und daß so eine große Zahl ganz beständiger chemischer Verbindungen, die in exothermischen Reaktionen entstanden sind, gespalten werden können. Mörser und Pistill müssen sehr solide aus unglasiertem Porzellan hergestellt sein. Bei Anwendung von Metall wäre eine Einwirkung desselben auf die angewendeten Substanzen zu befürchten und bei Achatmörsern kann nicht genügender Druck ausgeübt werden. In vielen Fällen hängt nämlich der Erfolg von dem Hervorbringen eines großen Druckes auf das Pistill ab. Daher ist es auch durchweg erforderlich, daß nur wenig Substanz auf einmal in Arbeit genommen wird; denn sowie eine größere Menge angewendet wird, ballen sich die Partikelchen zusammen und entziehen sich so der Einwirkung des Druckes. Ohne Zweifel sind deshalb die so deutlich zu Tage tretenden Ergebnisse, die auf diesem Wege gewonnen werden können, bisher der Beobachtung entgangen.

Hat man demgemäß eine geringe Menge, etwa einige Decigramm der Substanz in den Mörser gebracht, so muß man sie zunächst in dünner gleichmäßiger Schicht auf dem Boden und an den Wänden des Mörsers verteilen; dann setzt man das Pistill mit möglichst großer Kraft in rotierende Bewegung.

Natriumgoldchlorid. Goldsalze eignen sich besonders gut zu diesen Versuchen, da eine vollständige Reduktion eintritt, metallisches Gold entsteht und durch Wägung desselben der Betrag der Reduktion festgestellt werden kann. Weiter unten bei Versuch 3 wird sich zeigen, daß dieselbe 4% des angewendeten Goldes übersteigen kann.

1) 2 bis 3 dg Goldchlorid ergaben bei mäßigem Zerreiben 1,8 mg metallisches Gold. Bei der Einwirkung des Pistills ging die gelbe Farbe des Salzes allmählich in ein Olivengrün über. Bei Zusatz von Wasser löste sich die unzersetzte Substanz und es verblieb ein feines purpurfarbiges Pulver, metallisches Gold. Die Purpurfarbe des Goldes, statt der sonst gewöhnlich auftretenden braunen Farbe, erklärt die Olivenfärbung des Reaktionsproduktes, da Gelb und Purpur zusammen eine olivengrüne Farbe ergeben.

2) Angewandt 0.5 g des Salzes. Dasselbe war neutraler, als die vorige Probe und daher auch leichter reduzierbar. Halbstündiges Reiben reduziert 9.2 mg Gold.

3) Eine ähnliche Behandlung einer gleichen Menge des Chlorides ergab die Ausscheidung von 10.5 mg Gold.

Diese Mengen erscheinen auf den ersten Blick recht klein, doch muß man daran denken, daß einerseits notwendigerweise eine große Kraft eintreten, andererseits das Arbeitsäquivalent der chemischen Energie sehr groß ist. Im vorliegenden Falle sieht sich die Sache folgendermaßen: THOMSEN fand für das Wärmeäquivalent von Goldchlorid bei der Entstehung aus Gold und Chlor 22.8 große Kalorien. Ist das Atomgewicht des Goldes 197 entwickelt ein Gramm Gold bei der Bildung des Chlorides 1 große Kalorien, oder Wassergrammgrade, die nach ROWLANDS Definition 49288.2 Grammmetern $= 4.83 \cdot 10^9$ Ergs $= 483$ Joules entsprechen.

Die geringe Menge Goldes, die beim Versuche 3 reduziert wurde 10.5 mg, würde bei der Bildung von Goldchlorid 1.215 Wassergrammgrade Wärme erzeugen, die einem Arbeitsäquivalent von 518 Grammmetern entsprechen. Da Wärme eine niedrigere Form der Energie ist, so würde in Wirklichkeit ein Übergang zu einer höheren Form der Energie ohne Verlust nicht möglich sein. Man sagt demgemäß richtiger, die Menge Energie, die 518 g ein Meter hoch hebt, einer Wärme von 1.215 Wassergrammgraden entspricht, die bei dem Übergang 10.5 mg Gold in Goldchlorid entwickelt wird. Folglich stellt die Arbeit, 518 Grammmeter, den Betrag an mechanischer Energie dar, der bei dem Versuche 3 in chemische Energie umgewandelt wurde.

Bei der Ausführung dieser und der folgenden Reaktionen leidet die mechanische Energie offenbar keine intermediäre Verwandlung in Wärme. Schnelles Bewegen ist nicht notwendig, nur starker Druck zugleich mit Bewegung ist erforderlich, und braucht letztere nicht beschleunigt zu sein. Weder der Mörser noch das Pistill wurden merklich warm. Die Arbeit braucht nicht unausgesetzt ausgeführt zu werden, sondern kann beliebig oft unterbrochen werden. Entscheidende Schlüsse lassen sich jedoch aus den Fällen ziehen, bei denen auf diesem Wege Zersetzungen herbeigeführt wurden, die durch Wärme nicht hervorgerufen werden können. So wurde beispielsweise Quecksilberchlorid, weiter unten ausgeführt wird, teilweise zu Calomel reduziert, der Hitze sublimiert es jedoch ganz unzersetzt, und ebenso

¹ In Wirklichkeit würde die notwendige Menge von Energie noch größer sein, da das thermochemische Bildungsäquivalent von Natriumgoldchlorid das des Goldchlorides etwas übertrifft. Ich konnte zwar keine Bestimmung desselben auffinden, zog aber doch die Anwendung dieses Salzes der des Goldchlorides vor, da es beständiger und neutraler als dieses ist.

hält sich Quecksilberchlorür. Die drei Silberhalogenverbindungen schmelzen unverändert bei Rotglut. Analoge Schlüsse lassen sich auch aus anderen Reaktionen ziehen.

Die Resultate wurden in einer vollständig staubfreien Atmosphäre erhalten, so daß auch dieser reduzierende Einfluß ganz ausgeschlossen war.

Quecksilberchlorid. Eine Probe, die mit Ammoniak nicht die geringste Dunkelfärbung ergab, wurde in der eben beschriebenen Art mit einigen Unterbrechungen, im ganzen 15 Minuten lang, gestossen. Wurde sie nunmehr mit Ammoniak befeuchtet, so trat eine ganz auffällige Graufärbung auf.

Diese Reaktion ist sehr interessant. In der ersten Abhandlung hatte ich angeführt, daß man Quecksilberchlorid einem Drucke von ungefähr 70 000 Atmosphären aussetzen konnte, ohne daß eine Veränderung eintrat. Hier zeigt sich deutlich, daß ein Druck von noch nicht 100 Pfunden die Zersetzung hervorruft, wenn er nur mit Bewegung vereint ist, ein Beweis für die so viel größere Wirkung des gleitenden Druckes, verglichen mit dem einfachen Drucke. Noch mehr. Der gleitende Druck bringt, wie schon eben erwähnt, Zersetzungen zu Stande, die Wärme nicht hervorrufen kann.

Quecksilberchlorür. Wurde Calomel stark im Mörser zerrieben, so wurde es erst gelb und dann später schwarz.

Mineral-Turpeth. $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ wird ziemlich langsam reduziert.

Quecksilberoxychlorid. $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ wurde durch Fällen von Sublimat mit saurem Kaliumcarbonat erhalten und zeigte folgendes Verhalten. Bei leichtem Reiben wurde es braunrot und dann bei stärkerem Drucke mit bemerkenswerter Schnelligkeit schwarz.

Quecksilberjodid zeigte Spuren von Schwarzfärbung.

Quecksilberoxyd. Dieser Körper ist der Reibung gegenüber viel reaktionstähiger als bei einfachem Drucke. Besonders an den Wänden des Mörsers wurde er ganz schwarz. Die Schicht der Substanz muß dünn sein, sonst wird nur geringer Erfolg erzielt.

Platinchlorid wurde allmählich aber deutlich dunkler und schließlich schwarz.

Ammoniumplatinchlorid verhielt sich ebenso.

Weinsaures Silber. Wurde die Substanz in dünner Schicht im Mörser ausgebreitet, so hinterließ jeder kräftige Strich des Pistills eine schwarze Linie. Dies Verhalten bildet einen scharfen

Gegensatz zu der vollständigen Widerstandsfähigkeit der Substanz gegen einfachen Druck.

Silbercarbonat. Ähnliche Einwirkung.

Citronensaures Silber wird sehr leicht geschwärzt.

Oxalsaures Silber mindestens ebenso leicht.

Arsensaures Silber fast ebenso leicht.

Schwefligsaures Silber. Sichtbare und allmählich sendende Wirkung nach fünf Minuten. Sehr wohl erkennbar.

Salicylsaures Silber. Kein anderes Silbersalz scheint so leicht reduzierbar zu sein wie dieses. Jeder starke Stoff hinterläßt einen braunen Fleck.

Orthophosphorsaures Silber wird leicht angegriffen, das Phosphat hinlänglich reduziert, so löst man die unangewandte Substanz mit Ammoniak heraus. Der schwarze Rückstand, gewaschen, löst sich leicht in Salpetersäure und die Lösung mit Salzsäure eine weiße Trübung.

Ferricyankalium. Wird ein kleiner Krystall des reinen Salzes im Mörser gerieben, so nimmt er teils eine braune, teils eine blaue Farbe an. Die Menge der angewandten Substanz muß in allen angeführten Fällen klein sein, höchstens 2 bis 3 Decigramme. Setzt man etwas destilliertes Wasser hinzu, so hinterbleibt ein unlösliches Pulver und die Lösung giebt mit Eisenalaun eine intensive Blaufärbung. Dies beweist, daß die Zersetzung eine zuweilen sehr rasche ist. Der Versuch ist überzeugend und läßt sich leicht durch

II.

Diese Art der mechanischen Energie, den gleitenden Reibungsdruck, kann man auch zur Erzielung endothermischer Umwandlungen auf anderer Weise anwenden. Eine sehr einfache und wirkungsvolle Methode ist die, den Druck durch einen Reibungsdruck auszuüben. Reines starkes Papier tränkt man, wenn es unlöslich ist, mit einer Lösung derselben, oder bestreicht es mit einem unlöslichen Körper zu thun hat, mit einer angemachten Paste. Das Papier wird sorgfältig getrocknet auf einer Glasplatte ausgebreitet und nun zeichnet man mit den Enden rundgeschmolzenen Glasstabe Buchstaben oder so stark wie möglich aufdrückt, ohne das Papier zu zerreißen.

Vor mehr als zwanzig Jahren gelang es mir, durch diese Zeichen, die in dieser Weise auf dem Papier gezeichnet wurden, als unsichtbare Zeichen

äuren.

: normale Alkali-

(Löwy.)

vanadate¹ ist n. a.
g von Vanadinpent-
: Sättigungsstufe der
enthaltenden Produkte
: andere Säure, dem
Vanadat mit dem neu
Wolframat zu Doppel-
tt.

gleichung

$3(R_2O, 4WO_3)$

Wolframat und Trivanadat,
dem Parawolframat die

12WO₃, 3V₂O₅

Wolframtrivanadate“

12WO₃, 3V₂O₅

so wie die Metawolframate,
d die Doppelsalze der Para-
en gewöhnlichen Wolframaten

d die durch obige Gleichung
für die Parawolframtrivanadate
ergebende Molekulargröße zu

$V_2O_5 = 5R_2O, 12WO_3 + R_2O, 3V_2O_5,$

sich wohl möglich erwies, die
des Zusammenbringen der Kom-

trocknet war, zeigte sehr deutlich die Reaktion. (Quecksilberoxyd scheint lichtempfindlich zu sein.)

Mineral-Turpeth. Quecksilberoxydsulfat wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser gelöst. Papier wurde mit der Lösung durchtränkt, fast ganz getrocknet und dann wieder ausgewaschen. Es zeigte nunmehr nur mäßig die Reaktion, doch traten die Zeichen hervor, sowie Ammoniak angewendet wurde.

Eisenammoniakalaun. Mit Alaunlösung durchtränktes und getrocknetes Papier wurde markiert und in Ferricyankaliumlösung getaucht. Die Zeichen wurden blau und bewiesen so die teilweise Reduktion des Eisenoxydsalzes.

Es liegt auf der Hand, daß die Wirkung des gleitenden Druckes sehr viel stärker sein mußte, als die des einfachen Druckes. Denn wahrscheinlich ist, daß einfacher Druck nur dann Zersetzung hervorbringen kann, wenn das Produkt dichter ist, mithin größeres spezifisches Gewicht hat, als die Ausgangssubstanz. Bei dem gleitenden Druck verhält sich das ganz anders. Alle Materie befindet sich im Zustand der Vibration und es ist leicht begreiflich, daß die gewaltsame Reibung einer harten Substanz die Vibration steigert, ähnlich wie ein straffer Bogen eine gespannte Saite. Die Elastizität und die Spannung der Atome sind nun aber viel größer als die irgend einer gespannten Saite, und so mag die gesteigerte Vibration wohl dazu ausreichen, das Molekül zu zertrümmern.

Der Übergang von Licht, Wärme und Elektrizität in mechanische Energie, und umgekehrt, sind wohlbekannte Thatsachen. Daß mechanische in chemische Energie übergehen kann, ist durch die vorliegenden Abhandlungen bewiesen. Die umgekehrte Überführung des Chemismus in mechanische Energie ist von industriellem Gesichtspunkte aus bei weitem das wichtigste chemische Problem, das noch der Lösung harret. Doch ist es durchaus nicht sicher, ob eine solche Umwandlung praktisch möglich ist. Wenigstens scheint es wahrscheinlich, daß eine Verbesserung unserer Methode, Arbeit aus dem Chemismus der Kohle zu erzeugen, darauf hinzielen muß, an Stelle der Wärme Elektrizität als Vermittler einzusetzen.

Philadelphia, Oktober 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

VIII. Mitteilung.

Die Wolframvanadate.

Teil II: Verhalten der Alkaliparawolframate gegen normale Alkalivanadate.

(Experimentell bearbeitet von ERNST LÖWY.)

In der ersten Mitteilung über Wolframvanadate¹ ist u. a. ausführlich gezeigt worden, daß durch Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf Wolframate der Alkalien, je nach der Sättigungsstufe der letzteren, verschiedene, beide Säuren und Basis enthaltenden Produkte stets dadurch entstehen, daß jenes, wie jede andere Säure, dem Wolframat Basis entzieht, und das gebildete Vanadat mit dem neu gebildeten oder ursprünglich vorhandenen Wolframat zu Doppelsalzen der verschiedensten Art zusammentritt.

So entsteht beispielsweise nach der Gleichung



als Parawolframat und Vanadinsäure Metawolframat und Trivanadat, und das letztere kann nun entweder mit dem Parawolframat die sog. „Parawolframtrivanadate“

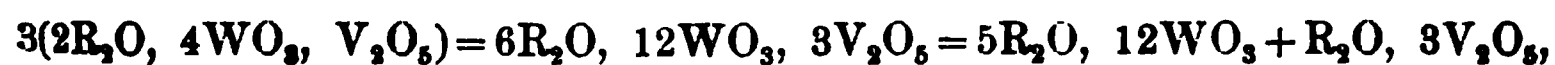


oder mit dem Metawolframat die „Metawolframtrivanadate“



den, von denen die letzteren, ebenso wie die Metawolframate, durch Säuren nicht fällbar sind, während die Doppelsalze der Parawolframate das entgegengesetzte Verhalten, den gewöhnlichen Wolframatensalzen entsprechend, zeigen. —

Führte schon dies Verhalten und die durch obige Gleichung anschaulich dargestellte Bildungsweise dazu, für die Parawolframtrivanadate die durch die Analysen sich direkt ergebende Molekulargröße zu verdreifachen



noch mehr der Umstand, daß es sich wohl möglich erwies, die Parawolframtrivanadate durch direktes Zusammenbringen der Kom-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1505—1530.

ponenten (Parawolframat und Trivanadat) zu gewinnen, während eine der einfachsten Formeln $2R_2O, 4WO_3, V_2O_5$ entsprechende Synthese aus den Körpern $R_2O, 4WO_3$ und R_2O, V_2O_5 , der Auffassung als Doppelsalz von Metawolframat und normalem Vanadat entsprechend, nicht gelang:¹

Beim Zusammenbringen dieser beiden ungefärbten Verbindungen tritt eine intensive Rotfärbung der Lösung ein, die darauf zurückzuführen ist, daß dem Vanadat durch das Metawolframat Basis entzogen, jenes in rotgefärbtes saures Vanadat, dieses in weniger saures Wolframat übergeführt wird und somit etwa aus $3(R_2O, 4WO_3)$ und $3(R_2O, V_2O_5)$ werden könnte: $5R_2O, 12WO_3 + R_2O, 3V_2O_5$, d. h. das Parawolframtrivanadat.

In der That bildet sich dasselbe hierbei, aber nur in verschwindendem Maße: Vorwiegend entsteht eine andere, intensiv feuerrot gefärbte, viel besser, als jenes krystallisierende und in ihrem Verhalten gegen Metallsalze² davon scharf zu unterscheidende Verbindung³ $5R_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 + 38aq$, ($R=Na$), die als Doppelsalz $3(R_2O, 2WO_3) + 2R_2O, 3V_2O_5$, d. h. als Diwolframsesquivanadat zu betrachten ist.

Die Entstehung unter den geschilderten Versuchsbedingungen ist ohne weiteres verständlich: Wenn dem Vanadat Basis entzogen wird und das Metawolframat diese aufnimmt, braucht das letztere nicht nur in Parawolframat überzugehen:



sondern es kann auch nach der Gleichung



Diwolframat entstehen, welches sich mit entstehendem Sesquivanadat zu dem neuen Doppelsalze vereinigt. —

Es ist des weiteren gezeigt worden, daß dieser Körper immer dann entsteht, wenn irgend ein saures Wolframat und normales Vanadat aufeinander einwirken und es ist schon darauf hingewiesen worden, daß — die Versuche wurden bisher an den Natronsalzen durchgeführt — auch bei den Kali- und Ammonsalzen ähnliche Umsetzungen eintreten, die zu den mannigfachsten Produkten führen.⁴

¹ l. c. 1512, 1513.

² Die Parawolframtrivanadate werden z. B. durch $AgNO_3$ nicht, das hier entstehende Doppelsalz durch dasselbe sofort gefällt.

³ l. c. 1527.

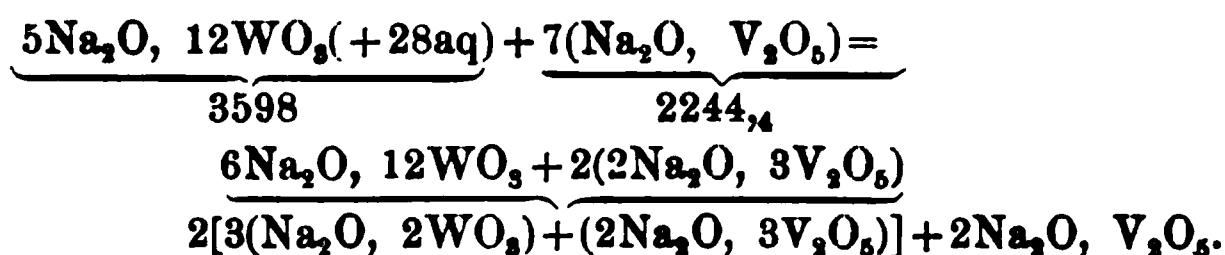
⁴ l. c. 1528.

I. Einwirkung von Parawolframaten auf normale Vanadate.

A. a. Natriumparawolframat und Natriumvanadat.

Am bequemsten erhält man das Diwolframsesquivanadat aus normalem Vanadat und Natriumparawolframat:

Die Reaktion muß, wie erwähnt, derartig verlaufen, daß dem stereren Basis entzogen, jenem diese zugeführt wird: Entsteht hierbei Diwolframat, so hat man sich dieselbe folgendermaßen vorzustellen:



Demgemäß wurden 135 g Parawolframat in heißem Wasser gelöst und auf dem siedenden Wasserbade mit 83 g Vanadat versetzt, wobei sich die Lösung intensiv rotgelb färbte, und zwar in der Hitze stärker, als in der Kälte. Die stark alkalisch reagierende Lösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingedampft und überschwefelsäure fraktioniert auskristallisiert. Nachdem sich mehrere Anschüsse des Diwolframsesquivanadates gebildet hatten, ging die Färbung unter Zunahme der alkalischen Reaktion ins Gelbe über, es bildeten sich in mehreren Anschüssen weißliche Krystallblättchen, die durch anhaftende Mutterlauge schwach gelb gefärbt waren, aber durch Abpressen zwischen Filtrierpapier rein weiß erhalten wurden, worauf schließlich die Mutterlauge zu einem Syrup eindunstete.

1. Das Natriumdiwolframsesquivanadat.

Dasselbe bildet rhomboedrische Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats, die, aus der Mutterlauge erhalten, schichtenförmig angeordnet sind, beim Umkrystallisieren jedoch in einzelnen gut ausgebildeten Individuen erhalten werden, die eine Grösse von über 1 cm Seitenlänge erreichen können. Beide Formen sind jedoch unlöslich.

Analysen-Resultate:

1.1746 g ¹	verloren beim Glühen	0.2742 g = 23.38 % H ₂ O
0.4294 g	„ „ „	0.1005 „ = 23.40 % „
0.4784 „	„ „ „	0.1120 „ = 23.41 % „
0.6144 „	„ „ „	0.1435 „ = 23.35 % „
*1.1216 „ ergaben	0.2728 g Na ₂ SO ₄	= 10.62 % Na ₂ O
*0.9897 „ „	0.2357 „ „	= 10.39 % „
*0.9521 g ¹ „	0.2302 „ „	= 10.56 % „

¹ Nicht umkrystallisiertes Material.

*1.1216 g	ergaben nach Trennung von V_2O_5	0.5306 g = 47.30 % WO_3
*0.9897 „	„ „ „ „ „	0.4697 „ = 47.45 % „
*0.9521 g ¹	„ „ „ „ „	0.4533 „ = 47.60 % „
*1.6037 g	„ „ „ „ „	0.7624 „ = 47.54 % „
*1.1216 „	„ „ „ „ „ WO_3	0.2120 „ = 18.90 % V_2O_5
*0.9897 „	„ „ „ „ „	0.1842 „ = 18.61 % „
*1.6037 „	„ „ „ „ „	0.2994 „ = 18.57 % „
0.2521 „	„ bei Destillation mit HCl	0.04687 „ = 18.59 % „
0.2986 „	„ „ „ „ „	0.05563 „ = 18.63 % „

Demnach:

	$Na_2O : WO_3 : V_2O_5 : H_2O$
% im Mittel:	10.52 : 47.47 : 18.66 : 23.38
Molekular-Verhältnis:	1.69 : 2.04 : 1.02 : 12.9
	= 1.65 : 2 : 1 : 12.6
	= 5 : 6 : 3 : 38

für	berechnet	gefunden					
		a	b	c.	d.	e.	f.
5 Na_2O (310)	10.56 %	10.42	10.39	10.56	—	—	—
6 WO_3 (1392)	47.45 %	47.30	47.45	47.60	47.54	—	—
3 V_2O_5 (547.2)	18.65 %	18.90	18.61	—	18.57	18.59	18.63
38 H_2O (684) ²	23.34 %	— 23.38 — 23.40 — 23.41 — 23.35					
(2933.2)	100.00 %	Summe der mittleren Werte = 100.03. ³					

¹ Nicht umkrystallisiertes Material.

² Die in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* l. c. gemachte Angabe, daß die Verbindung 36 Mol. H_2O enthält, beruht auf einem Druckfehler.

³ Gang der Analyse:

Die Wasserbestimmung erfolgte durch direktes Glühen. — Bei diesen und allen anderen wasserlöslichen Verbindungen werden zur Bestimmung des Alkali die Säuren durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd gefällt (Vergl. FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 353). Aus dem Filtrat wird das überschüssige Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Alkali als neutrales Sulfat gewogen. — Durch Glühen des Gemisches der Quecksilbersalze der Metallsäuren unter Zusatz von normalem, wasserfreiem Natriumwolframat (vergl. GIBBS, *Amer. Chem. Journ.* 5, 371) ergibt sich das Totalgewicht beider Säuren. — Die Vanadinsäure kann in dem ursprünglichen Material entweder (nach GIBBS) nach Reduktion mit schwefliger Säure und Titration mit Permanganat bestimmt werden (vergl. GIBBS l. c. und ROSENHEIM, *Annalen* 251, 200) oder durch Destillation mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumbromid und Auffangen des freigemachten Halogens in Kaliumjodid und Titration des Jods mit Thiosulfat nach HOLVERSCHEIDT-ROTHENBACH (s. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23.

Das aus Natriumparawolframat und Vanadat entstehende Produkt ist also identisch mit dem früher aus Metavanadat und diesem erhaltenen. —

Beim Glühen giebt das Salz alles Wasser ab und schmilzt zu einem braungelben, in Wasser nicht mehr vollständig löslichen Pulver. Es hält bei 120° noch 4 Moleküle Wasser fester gebunden, welches sich bei $13^{\circ},8$ in der 1.25-fachen Menge Wasser, wird durch Kochen entfärbt und durch Säuren in der früher angegebenen Weise¹ in andere Doppelsalze verwandelt.

Die Lösung wird durch KCl nicht, durch BaCl_2 und AgNO_3 nicht, durch CaCl_2 allmählig gefällt.

2. Das weiße Produkt.

Das zweite bei der Einwirkung von Natriumparawolframat auf Natriumvanadat entstehende Produkt bildet, wie erwähnt, perlmutterzende, nach gehörigem Abpressen, weiße Krystallschuppen. Diese lösen sich leicht mit schwach gelber Farbe in Wasser.

Die Analyse von zwei aus verschiedenen Darstellungen stammenden Präparaten, die auf Thon getrocknet waren, führte zu der Formel $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 29\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$7\text{Na}_2\text{O}$ (434)	11.06	11.27	11.48
12WO_3 (2784)	70.91	70.66	70.54
V_2O_5 (182.4)	4.65	4.69	4.83
$29\text{H}_2\text{O}$ (522)	13.38	13.49	13.24
(3922.4)	100.00	100.11	100.09

ermittelt werden. Die Wolframsäure erfährt man nach diesen Methoden durch Differenz.

Eine direkte Trennung beider Säuren ist bisher nur nach der von mir (l. c.) angegebenen Methode möglich: Füllen beider Säuren wie angegeben, des ausgewaschenen Niederschlages in rauchender Salzsäure, Ausfällen der Wolframsäure durch viel Wasser und starkes Glühen derselben, darauf die Bestimmung der Vanadinsäure nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff durch Eindampfen der Lösung und Oxydation des Rückstandes mit Salpetersäure und Verglühen desselben. —

Die große Anzahl der oben angeführten Analysen ist darauf zurückzuführen, meine Methode nach Angabe von ROTHENBACH (*Inaug.-Diss.*, Leipzig, 1890) keine zuverlässigen Resultate geben soll: Die mit * bezeichneten sind unter Benutzung derselben erhalten und zeigen vollständige Übereinstimmung mit der Destillationsmethode. — Die letztere ist jedoch zweifelsohne bequemer und infolgedessen, nachdem ihre Zuverlässigkeit erwiesen war, der Untersuchung der im folgenden zu beschreibenden Salze meist anzuwenden worden. — Immerhin ist nicht zu übersehen, daß sie — wie gesagt — eine Differenzmethode ist.

¹ l. c. 1528.

Diese Mengen erscheinen auf den ersten Blick recht klein, doch muß man daran denken, daß einerseits notwendigerweise Verluste an Kraft eintreten, andererseits das Arbeitsäquivalent der chemischen Energie sehr groß ist. Im vorliegenden Falle stellt sich die Sache folgendermaßen: THOMSEN fand für das Wärmeäquivalent von Goldchlorid bei der Entstehung aus Gold und Chlor 22.8 große Kalorien. Ist das Atomgewicht des Goldes 197, so entwickelt ein Gramm Gold bei der Bildung des Chlorides 115.7 kleine Kalorien, oder Wassergrammgrade, die nach ROWLANDS Definition 49288.2 Grammmetern $= 4.83 \cdot 10^9$ Ergs $= 483$ Joules entsprechen.

Die geringe Menge Goldes, die beim Versuche 3 reduziert wurde, 10.5 mg, würde bei der Bildung von Goldchlorid 1.215 Wassergrammgrade Wärme erzeugen, die einem Arbeitsäquivalent von 518 Grammmetern entsprechen. Da Wärme eine niedrigere Form der Energie ist, so würde in Wirklichkeit ein Übergang zu einer höheren Form ohne Verlust nicht möglich sein. Man sagt demgemäß richtiger, daß die Menge Energie, die 518 g ein Meter hoch hebt, einer Wärme von 1.215 Wassergrammgraden entspricht, die bei dem Übergang von 10.5 mg Gold in Goldchlorid entwickelt wird. Folglich stellt diese Arbeit, 518 Grammmeter, den Betrag an mechanischer Energie dar, der bei dem Versuche 3 in chemische Energie umgewandelt ist.¹

Bei der Ausführung dieser und der folgenden Reaktionen erleidet die mechanische Energie offenbar keine intermediäre Umwandlung in Wärme. Schnelles Bewegen ist nicht notwendig, nur starker Druck zugleich mit Bewegung ist erforderlich, doch braucht letztere nicht beschleunigt zu sein. Weder der Mörser noch das Pistill wurden merklich warm. Die Arbeit braucht nicht unausgesetzt ausgeführt zu werden, sondern kann beliebig oft unterbrochen werden. Entscheidende Schlüsse lassen sich jedoch aus den Fällen ziehen, bei denen auf diesem Wege Zersetzungen herbeigeführt wurden, die durch Wärme nicht hervorgerufen werden können. So wurde beispielsweise Quecksilberchlorid, wie weiter unten ausgeführt wird, teilweise zu Calomel reduziert; in der Hitze sublimiert es jedoch ganz unzersetzt, und ebenso ver-

¹ In Wirklichkeit würde die notwendige Menge von Energie etwas größer sein, da das thermochemische Bildungsäquivalent von Natriumgoldchlorid das des Goldchlorides etwas übertrifft. Ich konnte zwar keine Bestimmung desselben auffinden, zog aber doch die Anwendung dieses Salzes der des Goldchlorides vor, da es beständiger und neutraler als dieses ist.

lt sich Quecksilberchlorür. Die drei Silberhalogenverbindungen
hmelzen unverändert bei Rotglut. Analoge Schlüsse lassen sich
ich aus anderen Reaktionen ziehen.

Die Resultate wurden in einer vollständig staubfreien Atmo-
phäre erhalten, so daß auch dieser reduzierende Einfluss ganz aus-
geschlossen war.

Quecksilberchlorid. Eine Probe, die mit Ammoniak nicht
ie geringste Dunkelfärbung ergab, wurde in der eben beschriebenen
art mit einigen Unterbrechungen, im ganzen 15 Minuten lang, ge-
tolsen. Wurde sie nunmehr mit Ammoniak befeuchtet, so trat
ine ganz auffällige Graufärbung auf.

Diese Reaktion ist sehr interessant. In der ersten Abhand-
ng hatte ich angeführt, daß man Quecksilberchlorid einem Drucke
on ungefähr 70 000 Atmosphären aussetzen konnte, ohne daß eine
eränderung eintrat. Hier zeigt sich deutlich, daß ein Druck von
och nicht 100 Pfunden die Zersetzung hervorruft, wenn er nur
it Bewegung vereint ist, ein Beweis für die so viel größere Wir-
ung des gleitenden Druckes, verglichen mit dem einfachen Drucke.
och mehr. Der gleitende Druck bringt, wie schon eben erwähnt,
ersetzungen zu Stande, die Wärme nicht hervorrufen kann.

Quecksilberchlorür. Wurde Calomel stark im Mörser zer-
eben, so wurde es erst gelb und dann später schwarz.

Mineral-Turpeth. $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ wird ziemlich langsam re-
ziert.

Quecksilberoxychlorid. $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ wurde durch Fällen
n Sublimat mit saurem Kaliumcarbonat erhalten und zeigte fol-
ndes Verhalten. Bei leichtem Reiben wurde es braunrot und
nn bei stärkerem Drucke mit bemerkenswerter Schnelligkeit
hwarz.

Quecksilberjodid zeigte Spuren von Schwarzfärbung.

Quecksilberoxyd. Dieser Körper ist der Reibung gegen-
er viel reaktionstähiger als bei einfachem Drucke. Besonders
den Wänden des Mörsers wurde er ganz schwarz. Die Schicht
r Substanz muß dünn sein, sonst wird nur geringer Erfolg erzielt.

Platinchlorid wurde allmählich aber deutlich dunkler und
iliefslich schwarz.

Ammoniumplatinchlorid verhielt sich ebenso.

Weinsaures Silber. Wurde die Substanz in dünner Schicht
Mörser ausgebreitet, so hinterließ jeder kräftige Strich des
stills eine schwarze Linie. Dies Verhalten bildet einen scharfen

d. h. in demselben wäre ein Gemenge von
 $2(\text{BaO}, \text{WO}_3)$ und $3(\text{BaO}, \text{V}_2\text{O}_5)$
 zu erblicken. —

Die gelbe Lösung gab nach genügender Konzentration über
 Schwefelsäure schöne, gelblich-rote rhombische Krystalle, deren
 Analyse zu folgendem Ergebnisse führte:

	berechnet:	gefunden:
6BaO (918)	18.88	18.74
12WO ₃ (2784)	57.28	57.27
3V ₂ O ₅ (729.6)	11.26	11.36—11.50
34H ₂ O (612)	12.59	12.60
(5043.6)	100.00	99.97

Das Salz ist daher parawolframtrivanadinsaurer Baryt
 $(5\text{BaO}, 12\text{WO}_3) + (\text{BaO}, 3\text{V}_2\text{O}_5) + 34\text{H}_2\text{O}$,
 welches von ROSENHEIM¹ durch Umsetzen von der durch KOCHER
 des Natriumparawolframats mit Vanadinsäure erhaltenen gelben
 Lösung mittelst Baryumchlorid, von mir² aus Baryumparawolfram
 und Vanadinsäure oder synthetisch aus den Komponenten dar-
 gestellt wurde.

A. c. Verhalten des Natriumdiwolframsesquivanadats gegen Silbernitrat.

Zu einer 5proc. Lösung von 25 g des Natronsalzes wurde
 eine stark verdünnte Lösung von 14.6 g Silbernitrat gesetzt: Der
 sich sofort ausscheidende voluminöse gelbe Niederschlag wurde
 ebenso behandelt, wie beim Barytsalz angegeben. Die gelbe Lösung
 wurde zur Krystallisation gestellt.

Ersterer hatte die Zusammensetzung $10\text{Ag}_2\text{O}, 4\text{WO}_3, 7\text{V}_2\text{O}_5, 26\text{H}_2\text{O}$

berechnet:	gefunden:	
46.46	46.48	46.47
18.59	18.84	18.76
25.57	25.18	25.71
9.38	9.32	
100.00	100.07 (im Mittel)	

läßt sich also als Gemenge von

$4(\text{Ag}_2\text{O}, \text{WO}_3)$ mit $5(\text{Ag}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5)$ und $\text{Ag}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5$
 (normales Wolframmat, normales und saures Vanadat) betrachten.

Aus der gelben Lösung schied sich nach längerem Stehen in
 kleinen, prachtvoll glänzenden Krystallen ein intensiv rot
 gefärbtes Salz $2\text{Ag}_2\text{O}, 4\text{WO}_3, \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus

¹ Lieb. Ann. 251, 218. — ² l. c. 1520 ff.

	berechnet:	gefunden:	
2Ag ₂ O (464)		28.82	28.72
4WO ₃ (928)		57.62	57.68
V ₂ O ₅ (182.4)		11.32	11.33
2H ₂ O (36)		2.23	2.40
	(1610.4)	100.00	100.13

Auch hier wurde also das von ROSENHEIM durch doppelte Um-
zung erhaltene parawolframtrivanadinsaures Silber erhalten:¹

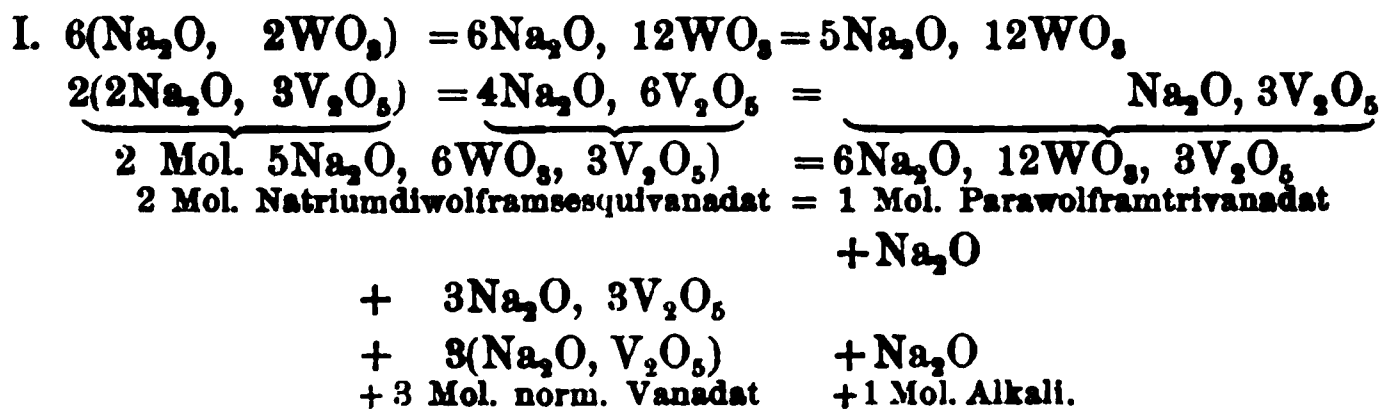


Es ist bereits früher² erwähnt worden, daß Säuren das Di-
lframsesquivanadat in Parawolframtrivanadat überführen: Wie-
ichtlich, üben hier Baryumchlorid und Silbernitrat dieselbe Wir-
ng aus:

Ähnliches ist bereits bei der Umsetzung von reinen Alkalivana-
ten mit Metallsalzen beobachtet worden: So erhielt RADAU³ aus
normalem Kalivanadat und Mangansulfat u. a. $\frac{4}{3}$ - bez. $\frac{5}{3}$ fach
vanadinsaures Mangan-Kali und aus normalem Kalivanadat und
Nickelsulfat $\frac{5}{3}$ fach vanadinsaures Nickel-Kali⁴ und auf entsprechen-
dem Wege $\frac{5}{3}$ fach vanadinsaures Kobalt-Kali und $\frac{5}{3}$ fach vanadin-
saures Zink-Kali.⁵ Ferner aus $\frac{5}{3}$ fach vanadinsaurem Kali und Kupfer-
sulfat ein 3 fach saures Kupferoxyd-Kalivanadat.⁶

Es ist ferner schon wiederholt beobachtet worden, daß schon
Wasser allein saure Vanadate unter Zersetzung in noch saurere über-
führen kann, und diese Thatsachen lassen es verständlich erscheinen,
daß hier eine gleiche Wirkung eintritt:

Man hat sich also vorzustellen, daß aus dem Diwolframmat durch
Wassersentziehung Parawolframmat — also saureres Wolframmat —, aus
dem Sesquivanadat Trivanadat wird, und daß das freiwerdende Alkali
auf einen Teil des Ausgangsproduktes unter Bildung weniger saurer
Vanadate auch normaler Vanadate und Wolframate, die als Gemenge
ausfallen, einwirkt. Dies wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



¹ Das von ROSENHEIM dargestellte Silbersalz enthielt jedenfalls, wie von
ihm für die übrigen Verbindungen nachgewiesen, nicht $2\frac{1}{4}$, sondern nur 2 Mol.
Wasser. ² l. c. 1528. ³ Inaug.-Diss. Berlin 1888. *Lieb. Ann.* 251, 128, 129.

⁴ *Lieb. Ann.* 251, 136, 137.

⁵ l. c. 138, 143.

⁶ l. c. 151.

Aus 8 Mol. des Ausgangsproduktes entstehen also 4 Mol. Alkali, die sich mit einem weiteren Molekül Diwolframsesquivanadat umsetzen nach der Gleichung:

II. $5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{Na}_2\text{O} = 6(\text{Na}_2\text{O}, \text{WO}_3) + 3(\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5)$,
so daß das Gesamtergebnat wäre:

III. $9(5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5) = 4(6\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5) + 6(\text{Na}_2\text{O}, \text{WO}_3) + 15(\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5)$,

oder bei der Umsetzung mit Chlorbaryum:

$9(5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5) + 45\text{BaCl}_2 = 4(6\text{BaO}, 12\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5) + 6(\text{BaO}, \text{WO}_3) + 15(\text{BaO}, \text{V}_2\text{O}_5) + 90\text{NaCl}$.

In der That wurde in dem gelben Niederschlage, der beim Umsetzen mit Chlorbaryum entstand, ein Gemenge von normalem Wolframat und Vanadat erhalten, beim Silbersalz nebenher noch Divanadat, letzteres vielleicht dadurch, daß Wasser die besprochene zersetzende Wirkung ausgeübt hat. —

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß ein dem diwolframsesquivanadinsauren Natron entsprechendes Baryt- und Silbersalz auf diesem Wege nicht erhältlich ist und vielleicht überhaupt nicht existiert.

Während Natron mit Wolframsäure ein in Lösung beständiges Diwolframat bildet und ebenso ein $1\frac{1}{2}$ -fach saures Vanadat des Natriums bekannt ist, scheinen Baryt und Silberoxyd die entsprechenden Sättigungsstufen nicht bilden zu können, wie ja überhaupt durch die zahlreichen Untersuchungen über Wolframate und Vanadate nachgewiesen ist, daß die Sättigungsstufe abhängig ist von der Natur der Basis.

Dies kommt deutlich bei der Prüfung der

A. d. Einwirkung von Chlorcalcium auf das Natriumdiwolframsesquivanadat
zum Ausdruck.

Hierbei entsteht wieder nicht die entsprechende Kalkverbindung, sondern beim Zusammenbringen der Komponenten bleibt die Lösung zunächst klar, trübt sich aber bald unter Abscheidung eines seiden-glänzenden, blätterigen, gelbgefärbten Körpers. Auf Thon an der Luft getrocknet zeigte er die Zusammensetzung

$2\text{CaO}, 2\text{WO}_3, \text{V}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$

berechnet:

gefunden:

		a	b	c	Mittel
2CaO (112)	11.48	11.54	11.40	11.55	11.49
2WO ₃ (464)	47.62	—	—	—	47.59
V ₂ O ₅ (182.4)	18.72	—	18.76	18.61	18.69
12H ₂ O (216)	22.17	22.02	22.26	22.20	22.16
(974.4)	99.99				99.93

Die Formel läßt sich deuten als



Da aber normale Vanadate neben Diwolframaten, wie früher ohgewiesen, nicht beständig sein können, wird man sich den Körper zu deuten haben als:



In diesem Falle ist also aus dem Diwolframat, welches in dem Ausgangsprodukt anzunehmen ist, ein weniger saures Wolframat worden, während das Sesquivanadat unverändert ist: Die Umsetzung saurer Wolframate mit Erdalkalien sind noch zu wenig studiert, um eine Analogie nachweisen zu können; doch sei darauf hingewiesen, daß MANASSE¹ aus sauren Alkalivanadaten und Calcium- und Strontiumsalzen stets weniger saure Vanadate der Erdkalien erhielt.

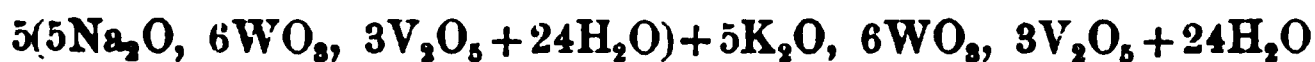
Es war zu erwarten, daß bei der

e. Einwirkung von Chlorkalium auf Natriumdiwolframsesquivanadat

Der Verlauf der Reaktion wieder ein anderer sein würde.

Aus der beim Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten erhaltenen klaren Flüssigkeit scheidet sich nach dem Einengen überschwefelsäure zunächst in mehreren Anschüssen ein prachtvoll krystallisierendes Salz von der Farbe des Kaliumbichromats, sodann aus der Mutterlauge prächtige, feine, etwas heller gefärbte Nadeln aus.

Das erstere ist eine isomorphe Mischung des Ausgangsproduktes mit der entsprechenden Kaliverbindung von der Zusammensetzung:



		berechnet:	gefunden:	
			a	b
25Na ₂ O	(1750)	10.67	—	9.81
5K ₂ O	(470)	2.84	—	3.15
36WO ₃	(8352)	50.77	51.06	50.86
18V ₂ O ₅	(3283.2)	19.96	20.33	20.40
144H ₂ O	(2592)	15.75	—	15.71
(16447.2)		99.99		99.97

Die Nadeln sind gleichfalls eine isomorphe Mischung von 5 Mol. des Natronsalzes mit 4 Mol. des Kalisalzes:

¹ *Inaug.-Diss.* Berlin (1886), *Lieb. Ann.* 240, 23.

	Berechnet:	Gefunden:	
		a	b
4K ₂ O (376)	13.65	13.92	—
Na ₂ O (62)	2.25	2.47	—
6WO ₃ (1392)	50.52	50.62	50.43
3V ₂ O ₅ (547.2)	19.86	19.45	—
22H ₂ O (378)	13.72	13.44	13.31
(2755.2)	100.00	99.90	

Es lag die Möglichkeit offen, durch Umkrystallisieren der kalireichsten Verbindung, also der letzten, zu einer reinen Kaliverbindung zu gelangen: Als der zuletzt erhaltene Körper aus diesem Grunde dieser Behandlung unterworfen wurde, wurde jedoch wieder das natronreichere erste rhombodrische Gemisch erhalten, es gelang aber nicht, aus der Mutterlauge, die naturgemäfs kalireicher sein mußte, das jedenfalls äufserst leicht lösliche Kalisalz zu isolieren. —

Diese Verbindung muß, wenn sie überhaupt existiert, was bei dem verschiedenen Verhalten der Basen gegen Vanadinsäure sich noch nicht von selbst ergibt, so leicht löslich sein, daß es sich selbst bei dem Versuche durch

B. Einwirkung von Kaliumparawolframat auf Kaliumvanadat

das Salz in analoger Weise wie die Natronverbindung herzustellen, als unmöglich erwies, zu derselben zu gelangen: Dieses Verhalten ist vielleicht dadurch bedingt, daß das Kaliumparawolframat so schwer löslich ist, daß man z. B. beim Versetzen des Natriumparawolframats mit Chlorkalium sofort eine weiße Fällung desselben bekommt.

Läfst man daher in derselben Weise, wie dies beim Natronsalz ausgeführt worden war, auf 1 Mol. Kaliumparawolframat 14 Mol. Kaliumvanadat einwirken, so geht das erstere erst bei fortgesetztem Kochen, welches am besten durch Einleiten von Wasserdampf zu bewirken ist, in Lösung. Hierbei färbt sich die Lösung wiederum in dem Maße, als die Umsetzung fortschreitet, intensiv rot: Beim Konzentrieren über Schwefelsäure gelang es jedoch, selbst wenn mit sehr großen Mengen (150 g Parawolframat) gearbeitet wurde, nicht, zu gut charakterisierten Körpern zu gelangen: Es schieden sich stets weißliche, mit gelben oder gelbroten Produkten verunreinigte Massen aus. Auch bildete sich eine flockige Ausscheidung von Vanadinsäurehydrat, während die ersteren wohl aus einem Gemenge von Parawolframat und saurem Vanadat bestanden. Nur aus der höchst konzentrierten Mutterlauge konnten äufserst geringe Mengen

ner in rhombischen Krystallen sich ausscheidenden Verbindung halten werden, die jedoch auch derartig mit anderen Produkten durchsetzt waren, daß eine Analyse derselben aussichtslos erschien.

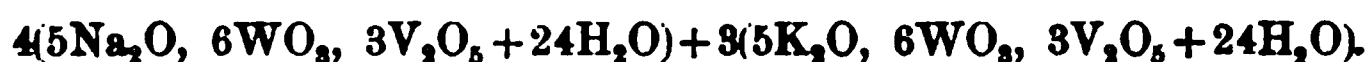
Man hat sich die Wirkung des Parawolframats auf das Vanadat ebenfalls ganz ebenso vorzustellen wie bei den entsprechenden Natronverbindungen! Dieselbe ist ebenso wie dort eine basisentziehende: das entstehende Diwolframat des Kaliums ist jedoch in Lösung weniger beständig und verwandelt sich daher in das Parawolframat zurück. Das gebildete Kaliumtrivanadat zersetzt sich unter Auscheidung von Vanadinsäure oder saurem, schwer löslichem Vanadat, wodurch die beschriebenen Erscheinungen bedingt sind.

Daß wirklich in der ursprünglichen — nicht durch Eindampfen veränderten — Lösung die entsprechende Kaliverbindung vorhanden sein muß, läßt sich durch

Umsetzung des Reaktionsproduktes zwischen Kaliumparawolframat und normalem Vanadat mit Chlornatrium

zuweisen, wobei derselbe Körper, wie bei der Umsetzung des Natriumwolframsesquivanadats mit KCl, jedoch nur große rhomboedrische Krystalle und keine Nadeln entstehen.

Das Produkt ist eine isomorphe Mischung von



	Berechnet:	Gefunden:	
		a	b
20Na ₂ O (1240)	6.45	6.61	—
15K ₂ O (1410)	7.35	7.37	—
42WO ₃ (9744)	50.59	50.56	—
21V ₂ O ₅ (3830.4)	19.90	19.83	19.81
168H ₂ O (3024)	15.71	15.70	15.74
	(19248.4)	100.00	100.07

Wie abhängig die Natur des Reaktionsproduktes von derjenigen der Basis ist, bringt am besten die

C. Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf normales Ammoniumvanadat

in Ausdrücke:

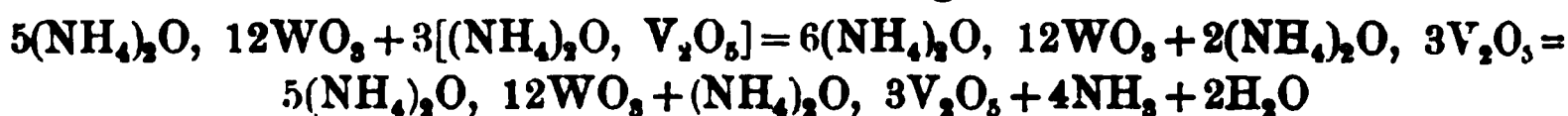
Läßt man auf 1 Mol. Ammoniumparawolframat 14 Mol. Ammoniumvanadat bei Gegenwart von Wasser einwirken, so gehen die beiden sehr schwer löslichen Verbindungen sehr bald unter intensiver Färbung in Lösung. Hierbei entweicht jedoch — gleichgültig, ob die Operation auf dem Wasserbade vorgenommen oder durch

Einleiten von Dampf unterstützt wird — Ammoniak, und es war schon aus diesem Umstande zu ersehen, daß das Endresultat des Versuches wieder ein anderes sein mußte, als bei den entsprechenden Natronsalzen.

Das Entweichen von Ammoniak erklärt sich, falls man an der eingangs gegebenen Erklärung der Umsetzung festhält, folgendermaßen: Ein normales Ammoniumwolframat ist nicht bekannt. Beim Lösen von Wolframsäure in überschüssigem Ammoniak entsteht gewöhnlich stets unter Entweichen von diesem das Parasalz $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3$, woraus folgt, daß auch das Diwolframat $6(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{WO}_3$ nicht beständig sein kann. Andererseits verliert auch normales Ammoniumvanadat beim Kochen Ammoniak und geht in saure Verbindungen über.

Bildet sich nun bei der Einwirkung von Ammoniumparawolframat auf neutrales Vanadat ein weniger saures wolframsaures Ammon, so wird dieses unter Abgabe von Ammoniak sich in das angewendete Parawolframat zurückverwandeln, und das Ammoniumdivanadat wird in Trivanadat übergeführt werden.

Es müßte also nach der Gleichung:



durch Vereinigung der beiden Salze parawolframtrivanadinsaures Ammon und, da ja 14 Mol. Ammoniumvanadat in Anwendung gekommen sind, ein Teil des letzteren unverändert auskrystallisieren.

Die Ergebnisse des Versuches bestätigen vollständig diese aus rein theoretischen Erwägungen abgeleiteten Resultate:

Beim Eindampfen der roten Lösung scheidet sich zunächst normales Ammoniumvanadat ab, worauf sich aus der sehr stark konzentrierten Mutterlauge orangerote, rhomboedrische Krystalle von parawolframtrivanadinsaurem Ammon, das bisher durch Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniumparawolframat erhalten wurde, bildeten.

		Berechnet:	Gefunden:	
			a	b
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	(104)	8.08	8.15—8.01	
4WO_3	(928)	72.14	72.03	—
V_2O_5	(182.4)	14.18	14.12	—
$4\text{H}_2\text{O}$	(72)	5.60	5.70—5.84	
		(1286.4)	100.00	100.00

Bei einer Wiederholung des Versuches bei möglichst niedriger Temperatur gelang es, da ja selbstverständlich die Verflüchtigung des Ammoniaks geringer sein mußte, nach Ausscheidung des nor-

malen Ammoniumvanadats zunächst $\frac{5}{2}$ fach saures Vanadat $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 9\text{aq}$, schliesslich wieder das Parawolframtrivanadat zu erhalten.¹ —

Fasst man die erhaltenen Resultate kurz zusammen, so ergibt sich, daß beim Umsetzen von Natriumparawolframmat und Natriumvanadat das Diwolframsesquivanadat neben der hauptsächlich aus Diwolframmat bestehenden weissen Verbindung sich bildet. Beim Umsetzen der entsprechenden Kaliverbindungen erhält man überhaupt keine krystallisierten Produkte, und bei den Ammoniumverbindungen bildet sich unter Entweichen von Ammoniak parawolframtrivanadinsaures Ammon.

Setzt man die Natronverbindung mit Kaliumchlorid oder die bei der Einwirkung der Kalisalze aufeinander entstehende nicht krystallisierende Lösung mit Natriumchlorid um, so erhält man isomorphe Mischungen von diwolframsesquivanadinsaurem Kalinatron, und diese entstehen auch, wenn die bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Kalinatronwolframmat erhaltene gelbe Lösung krystallisiert, oder wenn das Produkt der Einwirkung von Vanadinsäure auf Natriumwolframmat mit Chlorkalium umgesetzt wird (siehe Anmerkung).

¹ Es ist früher (l. c. 1523) von mir gezeigt worden, daß aus der gelbroth geärbten Lösung, welche durch Absättigen von Na_2WO_4 mit V_2O_5 entsteht, zunächst $\frac{5}{2}$ fach saures Vanadat auskrystallisiert und aus der schlecht krystallisierenden Mutterlauge durch Umsetzen mit KCl isomorphe Mischungen der Salze $5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5$ und $5\text{K}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5$ entstanden: Fügt man, ohne das reine Vanadat auskrystallisieren zu lassen, direkt zu dem Kochprodukt Kaliumchlorid, so erhält man, wie Herr Löwy festgestellt hat, zunächst einen Niederschlag von $\frac{3}{2}$ fach saurem Kaliumvanadat, sodann eine isomorphe Mischung $5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 20\text{aq} + 2(5\text{K}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 20\text{aq})$ in schönen Krystallen. — Ammoniumchlorid giebt $2\frac{1}{2}$ fach saures Ammonvanadat, aber keine isomorphe Mischungen, was aus den obigen Resultaten verständlich ist. — Auch aus normalen Kalinatronwolframmat $\text{K}_2\text{O}, 2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ (s. ULLIK, *Wiener akad. Ber.* 56, 2) und Vanadinsäure lassen sich direkt diese isomorphe Mischungen erhalten (vergl. Löwy, *Dissertation* S. 41—44): Hierdurch ist der Nachweis geführt, daß die von ROTHENBACH (*Dissertation* S. 45—48) aufgestellte Behauptung, durch Kochen von Na_2WO_4 mit V_2O_5 entstanden nicht die von mir beschriebenen Körper, irrig ist: Sie verdankt dem Umstande ihre Entstehung, daß von R. mit einem Überschuss von V_2O_5 anhaltend gekocht, bei meinen Versuchen das Säureanhydrid stets nur bis zur Sättigung des Wolframats eingetragen wird! Nur unter dieser — übrigens selbstverständlichen — Arbeitsbedingung sind die von mir früher (*Ber.* 23, 1506) entwickelten Ansichten zutreffend, da nur so keine Zersetzung der Wolframate unter Abscheidung von WO_3 eintritt und sämtliche Spaltungsprodukte unverändert in der Lösung erhalten bleiben.

Bei Einwirkung von Calciumchlorid auf das Natriumdiwolframsesquivanadat entsteht ein Doppelsalz von $1\frac{1}{2}$ -fach wolframsaurem Kalk mit $1\frac{1}{2}$ -fach vanadinsaurem Kalk, bei Einwirkung von Baryumchlorid und Silbernitrat zunächst Niederschläge, die Gemenge der normalen Wolframate und Vanadate darstellen, während aus der Lösung die Parawolframtrivanadate auskrystallisieren.¹

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß durch diese Reaktion die in Fortsetzung der Untersuchung auch auf andere Metallsalze ausgedehnt werden wird, ebenso wie bei den von ROSENHEIM angestellten Versuchen² die dem parawolframtrivanadinsauren Natron genau entsprechenden Metallsalze erhalten wurden, während ROTHENBACH³ durch Umsetzung des vorher isolierten reinen bez. umkrystallisierten Parawolframtrivanadats zu Verbindungen gelangte, deren Zusammensetzung von der des Ausgangsproduktes mehr oder minder erheblich abweicht: Auch hierauf wird später zurückgekommen werden. —

Das geschilderte Verhalten des diwolframsesquivanadinsauren Natrons gegen andere Salze ist ein weiterer Beweis dafür, daß man es in dieser und anderen Verbindungen nicht mit Salzen komplexer Säuren, hier der Säure $5\text{H}_2\text{O}$, 6WO_3 , $3\text{V}_2\text{O}_5$, zu thun hat:

Wäre dies der Fall, so könnte in den Umsetzungsprodukten wohl die Basismenge variiren, da eine 6-basische Säure die verschiedenartigsten Salze bilden könnte, das Verhältniß von WO_3 zu V_2O_5 müßte aber stets wie 2:1 sein!

¹ Durch diese Thatsache ergibt sich ein bequemer Weg zu den Parawolframtrivanadaten der Metalle zu gelangen: Man hat nur nötig, parawolframsaures Natron mit normalem Vanadat zu kochen, die gelbe Lösung mit einem löslichen Salze des betreffenden Metalls umzusetzen, den Niederschlag abzufiltriren und die Lösung zur Krystallisation zu bringen.

² *Lieb. Ann.* 251, 218, 224.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 3050.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin, N, Dextember 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

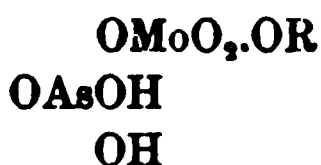
Von
CARL FRIEDHEIM.

IX. Mitteilung.

Über Ammoniumverbindungen der sog. Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren.

(Experimentell bearbeitet von JOS. MESCHOIRER.)

Es ist in einer früheren Mitteilung¹ gezeigt worden, daß durch **Einwirkung** von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 **bisher** unbekannte, schön krystallisierte Körper, die beide Komponenten genau in dem angewendeten Verhältnis enthalten, entstehen, deren Konstitution zu



angenommen, die also als Kondensationsprodukte von saurem Alkali-molybdat mit Arsensäure betrachtet wurden.

Bei der Behandlung von Natriumarsenat mit Molybdänsäure **entsteht** der neue Körper glatt ohne Nebenprodukte, bei der Anwendung des Kalisalzes hinterbleibt in der Mutterlauge Arsensäure **und** es scheiden sich weiße Massen von der Beschaffenheit des sauren Kalimolybdats, die aber arsensäurehaltig sind und deren Natur ausführlich erörtert wurde,² aus.

Bei

Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ **geht** erstere glatt in Lösung und die farblose Flüssigkeit erstarrt **nach** hinlänglicher Konzentration zu einem weißen amorphen Brei. **Nach** dem Absaugen desselben erhält man, je nach den Versuchsbedingungen, noch mehrere derartige Produkte, welche jedoch, wie folgende Zahlen zeigen, keine konstante Zusammensetzung hatten:

	Berechnet:	Gefunden:
$5(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.42	8.79
$3\text{As}_2\text{O}_5$	22.36	22.92
11MoO_3	55.37	55.46
$22\text{H}_2\text{O}$	13.43	12.83 Differenz.

¹ Diese Zeitschr. 2, 314.

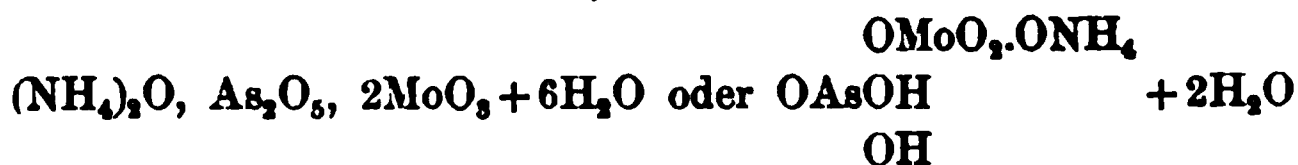
² Vergl. Diese Zeitschr. 2, 376.

	Berechnet:	Gefunden:
9(NH ₄) ₂ O	10.04	10.04
5As ₂ O ₅	24.45	24.89
18MoO ₃	55.62	55.39
25H ₂ O	9.89	9.86 Differenz.
3(NH ₄) ₂ O	8.40	8.46
2As ₂ O ₅	24.75	24.92
7MoO ₃	54.25	54.23
13H ₂ O	12.60	13.39 Differenz.

Die von den weißen Körpern, deren Natur später besprochen werden wird, abgesaugte farblose Lösung giebt nach sehr starker Konzentration weisse, glänzende, prismatische Krystalle, die mit etwas weißem Pulver durchsetzt waren, deren Analyse aber das Molekularverhältnis

$$(NH_4)_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 1.14 : 1 : 1.82 : 5.92$$

ergab, also klar erkennen liefs, daß auch hier der Körper



vorlag.

Die dann verbleibende sirupöse Mutterlauge enthielt freie Arsensäure. —

Der Verlauf der Reaktion — Abspaltung des Ammoniumoxyds — entspricht vollständig derjenigen bei Einwirkung von Molybdänsäure auf Kaliumarsenat: Auch hier bilden sich durch Kondensation von saurem Molybdat mit Arsensäure weisse Zwischenprodukte und erst, wenn genügend freie Arsensäure vorhanden ist, das Arsenomonomolybdat, welches daher bei der

Behandlung von 1 Mol. NH₄H₂AsO₄ mit 1 Mol. MoO₃ bei Gegenwart von überschüssiger H₃AsO₄ ohne Bildung weiterer Nebenprodukte rein und zwar mit wechselndem Wassergehalt erhalten wird.¹

NH ₄ H ₂ AsO ₄ + MoO ₃ + H ₃ AsO ₄			NH ₄ H ₂ AsO ₄ + MoO ₃ + $\frac{H_3AsO_4}{2}$		
	Berechnet:	Gefunden:		Berechnet:	Gefunden: ²
(NH ₄) ₂ O	8.33	8.63	(NH ₄) ₂ O	8.21	8.21
As ₂ O ₅	36.68	36.79	As ₂ O ₅	36.34	36.29
2MoO ₃	46.16	46.21	2MoO ₃	45.49	45.11
3H ₂ O	8.65	8.37	3.5H ₂ O	9.95	10.39

¹ Vergl. *Diese Zeitschr.* 2, 379.

² Saugt man die entstehenden weissen Körper nicht ab, sondern dampft die aus 1 Mol. NH₄H₂AsO₄ und 1 Mol. MoO₃ entstehende Lösung möglichst

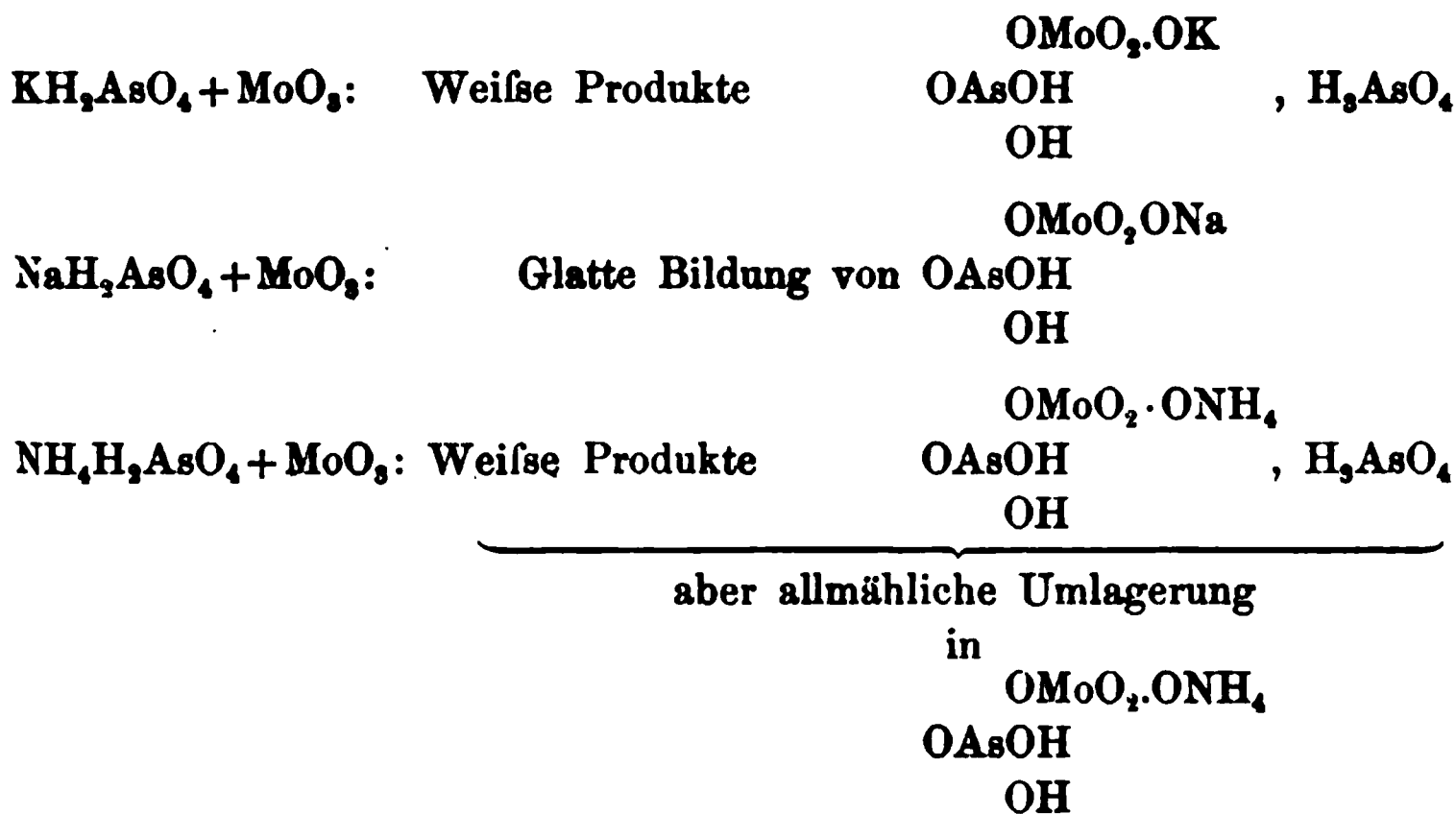
Bei Umkehrung des Versuches, also bei
Einwirkung von Arsensäure auf Ammoniumbimolybdat im
Verhältnis $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MoO}_3:\text{As}_2\text{O}_5$,
welches letztere durch Versetzen der Lösung des Salzes $3(\text{NH}_4)_2\text{O},$
 $\text{MoO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ mit der berechneten Menge Ammoniak hergestellt
wurde, ist der Verlauf der Reaktion ein entsprechender: Die sich
zunächst ausscheidenden weißen Produkte haben hier die Zusammen-
setzung

	berechnet:	gefunden:		berechnet:	gefunden:
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.39	9.65	$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.65	8.62
As_2O_5	23.74	23.61	$2\text{As}_2\text{O}_5$	25.52	25.81
5MoO_3	55.72	55.45	7MoO_3	55.87	55.49
$4\text{H}_2\text{O}$	11.15	11.29	$10\text{H}_2\text{O}$	9.98	10.32

Sodann scheidet sich, diesmal mit 4 Mol. H_2O , der Körper $(\text{NH}_4)_2\text{O},$
 $\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3$ aus und überschüssige Arsensäure bleibt wieder in
der Mutterlauge. —

Die Natur der hierbei erhaltenen weißen Verbindungen
lässt sich durch folgende Überlegungen wenigstens annähernd auf-
klären: Bei der Art ihrer Entstehung in ihnen einheitliche Ver-
bindungen anzunehmen, erscheint ausgeschlossen. Da sie sich stets

stark ein, so gesteht sie zu einer gipsähnlichen weißen, keine Spur von Kry-
stallisation zeigenden Masse, die aus jenen Produkten besteht: Überlässt man
diese dann mehrere Tage sich selbst, so beginnt von einzelnen Punkten aus
Krystallisation und nach verhältnismässig kurzer Zeit hat man in der ganzen
Masse nur die glänzenden Krystalle der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3$,
ein Zeichen für die Veränderlichkeit der Natur jener Körper und die Ab-
hängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Natur der Basis! Man hat näm-
lich aus:

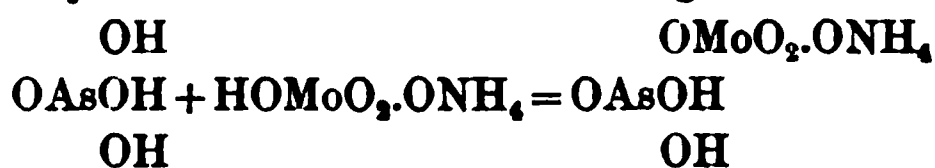


aus arsensäurereichen Laugen ausscheiden, ist in erster Linie an eine Verunreinigung durch diese Säure zu denken!

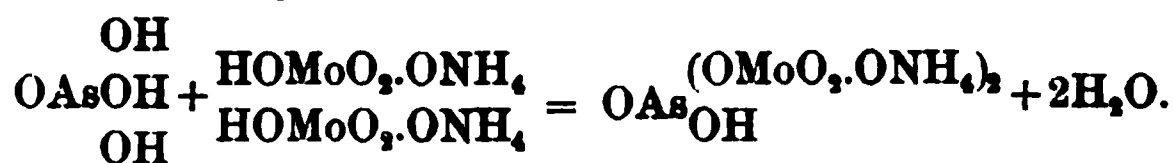
Nun ist

in	$\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$	$\text{As}_2\text{O}_5 : (\text{NH}_4)_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3$
	=	=	=
$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3\text{As}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3$	1 : 3.67	1 : 1.67	1 : 2.20
$9(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3$	1 : 3.60	1 : 1.80	1 : 2.00
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5, 7\text{MoO}_3$	1 : 3.50	1 : 1.50	1 : 2.33
$7(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{As}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3$	1 : 3.75	1 : 1.75	1 : 2.14

das Verhältnis von $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3$ ist also durchschnittlich näher an 1:2 als an 1:2.5, das von $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$ ist fast genau 1:4 und $\text{As}_2\text{O}_5 : (\text{NH}_4)_2\text{O}$ verhalten sich = 1:2, wenn man eine Verunreinigung an Arsensäure, wie geschehen, annimmt, d. h. die weißen Verbindungen erscheinen als $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$, welches, ebenso wie das Monomolybdat nach der Gleichung



entsteht, sich in folgender Weise bildet:



Bei Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 ist die entsprechende Kaliverbindung in reinem Zustande erhalten worden.¹

Während es durch

Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$ nicht gelang, diesen Körper in reinem Zustande darzustellen, vielmehr wieder die Bildung weißer Produkte von wechselnder Zusammensetzung mit dem Verhältnis

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	2.8	2	2.25	2.75	3	2.5	1.8
As_2O_5	1	1	1	1	1	1	1
MoO_3	5.7	5	3.75	4.5	5	3.75	3.4

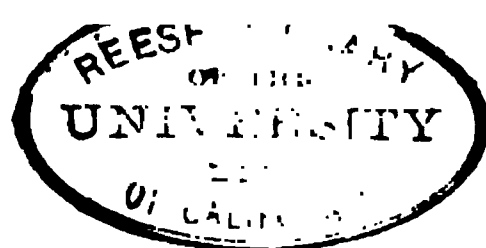
festgestellt wurde, bildet sich aus

3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$, ebenso wie bei dem Versuche mit der entsprechenden Kaliverbindung,² glatteinmikrokrystallinisches weißes Pulver $\text{OAs}(\text{OMoO}_2 \cdot \text{ONH}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet:	Gefunden:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	11.19	11.43 11.72
As_2O_5	16.49	16.46
6MoO_3	61.98	61.97
$8\text{H}_2\text{O}$	10.34	—

¹ Diese Zeitschr. 2, 393.

² Diese Zeitschr. 2, 356, 391.



Da nach Angaben von GIBBS¹ aus Ammoniumarsenat und -molybdat eine weisse Verbindung $5(\text{NH}_4)_2\text{O}$, As_2O_5 , 16MoO_3 , welche ganz ähnliche Eigenschaften, wie die oben erwähnten Körper, haben soll, entsteht, wurde auch die

Wechselwirkung zwischen Ammoniummolybdat und -arsenat näher untersucht:

Beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen beider Salze in äquimolekularen Mengen ($\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 7$, Totalvolumen 600 ccm) bei ca. 75° fällt sofort ein breiartiger Niederschlag von folgender Zusammensetzung aus

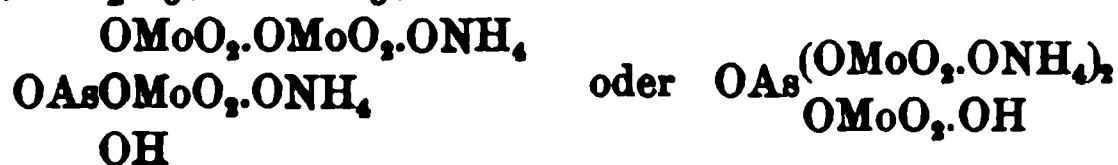
	berechnet:		gefunden:	
$7(\text{NH}_4)_2\text{O}$	10.89	11.24	11.09	
$2\text{As}_2\text{O}_5$	13.75	14.11	13.89	13.97;
14MoO_3	60.29	59.76	59.60	
$28\text{H}_2\text{O}$	15.07	14.89		

dann bildet sich aus dem Filtrate nach weiterer Konzentration die Verbindung $\text{OAs}(\text{OMoO}_2 \cdot \text{ONH}_4)_3$ mit wechselndem Wassergehalt.

Bei Anwendung der doppelten Menge des Molybdates ($\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 14$) entstand die von GIBBS beschriebene Verbindung mit 5 Mol. H_2O

	berechnet:		gefunden:
$5(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.07	9.00	8.68
As_2O_5	7.97	7.88	7.89
16MoO_3	79.89		80.03
$5\text{H}_2\text{O}$	3.12		3.24

sodann, gleichfalls weiss und mikrokristallinisch, eine Verbindung $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$, As_2O_5 , 6MoO_3 , der entweder die Konstitution



zukommt, für welche ein Analogon bisher nicht bekannt ist.

In beiden Fällen krystallisierte aus der Endlauge unverändertes $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $7\text{MoO}_3 + 4 \text{ aq.}$ aus.

Nach der Angabe von GIBBS soll auch aus

Arsensäure und Ammoniummolybdat

die Verbindung $5(\text{NH}_4)_2\text{O}$, As_2O_5 , 16MoO_3 entstehen: Aber auch hierbei konnten nicht konstant zusammengesetzte Körper erhalten werden.² —

¹ Amer. chem. journ. III, 406.

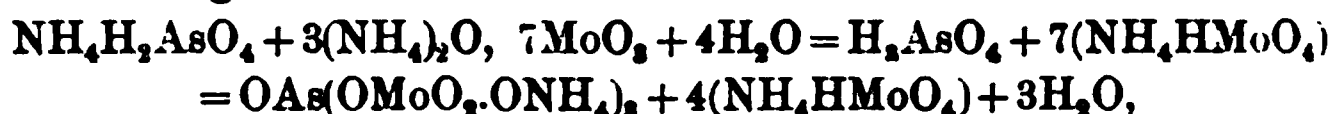
² Die früher (*Diese Zeitschr.* 4, 278) besprochenen schön krystallisierten Phosphormolybdate mit dem Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 5$ können (vergl. *Gmelin-Kraut* II, 2, 198) durch direktes Zusammenbringen von Ammoniumphosphat und -molybdat in dem Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 5$ erhalten werden:

Die Wechselwirkung zwischen Arsenat und Molybdat verläuft jedenfalls derart, daß — je nach den Versuchsbedingungen — entweder ersteres dem letzteren oder dieses jenem Basis entzieht, da, wie aus den Analysenergebnissen ersichtlich, eine direkte Addition beider Salze nicht eintritt!

Die Bildung der vorwiegend erhaltenen Verbindung



kann durch folgende Reaktionen erklärt werden:



Das zunächst durch Aufnahme von Basis entstandene Dimolybdat kondensiert sich zum Teil mit der gebildeten freien Arsensäure. krystallisiert aber, da basischere Molybdate als $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$ unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht entstehen, nicht als solches aus der Mutterlauge aus, sondern geht unter Ammoniakabgabe wieder in das angewendete Salz über.¹

Andererseits kann man, wie früher² ausgeführt wurde, die Verbindung $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ auch als Doppelsalz $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{O}.3\text{MoO}_3$ betrachten: Dann würde dem Molybdat Basis entzogen werden, also ein Reaktionsverlauf eintreten, welcher die von PUFÄHL ausgesprochene Ansicht,³ daß der Körper $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 16\text{MoO}_3$ ein Doppelsalz $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 + 2[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 4\text{MoO}_3]$ sei. stützen würde.

Auch Arsensäure kann nicht anders, als durch Entziehung von Basis auf Ammoniummolybdat einwirken.⁴ —

Verbindungen mit höherem Molybdänsäuregehalt lassen sich durch Eintragen von mehr Säureanhydrid auch hier erhalten, aber wegen ihrer Leichtlöslichkeit schwierig rein darstellen. —

Es gelang nicht auf entsprechendem Wege zu gut krystallisierten Arsenverbindungen zu gelangen; auch hier bildeten sich stets weiße Körper von wechselnder Zusammensetzung.

¹ Das bei der Umsetzung erhaltene Produkt $7(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 14\text{MoO}_3$ kann als Gemenge von 2 Mol. $\text{OAs}(\text{OMoO}_3.\text{ONH}_4)_2$ und 1 Mol. NH_4HMoO_4 betrachtet werden, dessen Entstehung dann bei dieser Reaktion natürlich wäre.

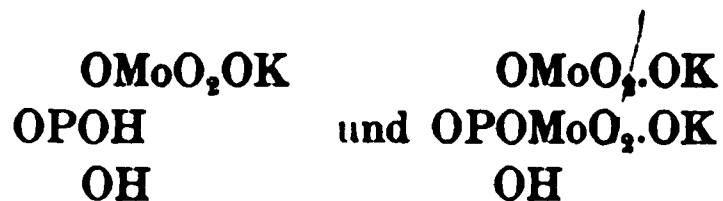
² Diese Zeitschr. 2, 392.

³ Dissertation 1888, S. 47.

⁴ Versuche bei den leichter löslichen Natronsalzen durch Wechselwirkung beziehungsweise Einwirkung von Arsensäure in entsprechender Weise zu besser charakterisierten Körpern zu gelangen, mißlingen: Auch hier bilden sich stets weiße Körper, hauptsächlich wieder $\text{OAs}(\text{OMoO}_3.\text{ONa})_2$. (Näheres siehe Dissertation von Herrn MESCHOIRER.)

B. Phosphorsäure enthaltende Verbindungen.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. bez. 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. P_2O_5 bez. K_2HPO_4 entstehen, wie gezeigt,¹ die früher unbekannten



1 weissen Zwischenprodukten und freier Phosphorsäure, ganz g den bei den Arsenaten entsprechenden Erscheinungen.

Aus

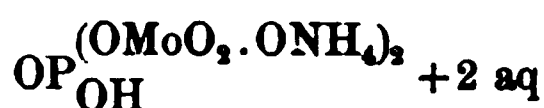
1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
 e man wohl Krystallkrusten, die das Verhältniss

$$\begin{aligned} (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ = 15 : 8 : 34 : 88 \\ = 9 : 7 : 19 : 21 \end{aligned}$$

n, also fraglos die Verbindungen $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 4MoO_3 und $5\text{H}_2\text{O}$, P_2O_5 , 2MoO_3 waren, erhalten, doch gelang wegen der kleinen Löslichkeit nicht deren Reindarstellung, dagegen konnte Anwendung von

2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
 der bekannten², schön krystallisierten Verbindung
 $5(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $2\text{P}_2\text{O}_5$, 10MoO_3 + 14 aq. oder 7 aq.

Körper



stellt werden²

	berechnet:	gefunden:	
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	11.40	10.51	10.79
P_2O_5	15.57		16.14
4MoO_3	63.15		63.08
$5\text{H}_2\text{O}$	9.88		10.00,

en bei den Kaliverbindungen gemachten Erfahrungen vollständig
 icht. —

Die

irkung von Ammoniummolybdat auf Ammonphosphat
 ach den bisherigen Angaben von ZENKER, DEBBAY u. A.³ so
 fen, dass lediglich das schön krystallisierte $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 5MoO_3
 q. entsteht.

Dies trifft jedoch nicht unbedingt zu: Mischt man die kochen-
 Lösungen beider Salze in einem solchen Verhältniss, dass

¹ Diese Zeitschr. 4, 286, 289.

² Litteratur s. Diese Zeitschr. 4, 279.

³ Gmelin-Kraut II, 2, 198.

$P_2O_5:MoO_3 = 1:5$ ist, so bildet sich eine, bei fortgesetztem Erhitzen stärker werdende, weisse Trübung $3(NH_4)_2O, 2P_2O_5, 18MoO_3, 8H_2O$ — jedenfalls wieder ein Gemenge — und auch beim Arbeiten in der Kälte schied sich — zunächst allmählich — dem Arsenat entsprechend zusammengesetztes $5(NH_4)_2O, P_2O_5, 16MoO_3$ aus. Erst dann entstehen die bekannten grossen Krystalle.

Auch hier bilden sich also die weissen Verbindungen, allerdings in viel geringerer Menge, doch ist deren Auftreten jedenfalls ein Beweis dafür, dass auch bei der Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Molybdaten keine glatte Addition unter Ammoniakabspaltung, sondern eine tiefergreifende Wirkung unter Aufnahme bez. Entziehung von Basis eintritt, und dass man es in ihnen, wie früher ausgeführt, mit eigenartigen Doppelsalzen und nicht mit Salzen „komplexer Säuren“ zu thun hat.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium, Berlin, N, 15. Dezember 1893.

Bei der Redaction eingegangen am 17. Dezember 1893.

Annung des Thoriums von den seltenen Erden der und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium.

Von

L. M. DENNIS und F. L. KORTRIGHT.¹

Während der Ausführung anderer Untersuchungen über die
n Erden machten wir die Beobachtung, daß auf Zusatz
Lösung von stickstoffwasserstoffsäurem Kalium (KN_3) zur neu-
Nitratlösung der Erden, welche aus dem Mineral Sipylit ge-
n waren, ein weißer, flockiger Niederschlag entstand, während
i weitem größere Menge der Basen in Lösung blieb. Sowohl
sprüngliche Lösung, als auch das Filtrat des durch stick-
sserstoffsäures Kalium erhaltenen Niederschlages zeigten vor
spektroskop starke Erbium-Absorptionsbanden. Der Nieder-
wurde mit Wasser ausgewaschen und in verdünnter Salpeter-
gelöst; diese Lösung zeigte keine Absorptionsbanden.

s war demgemäß ersichtlich, daß das stickstoffwasserstoffsäure
a eine recht scharfe Trennung gewisser Oxyde von dem Ge-
der Erden, die in der ursprünglichen Lösung vorhanden
bewirkt hatte. Um die Natur des Niederschlags festzustellen,
a die Versuche mit größeren Mengen Material wiederholt,
man die Erden aus Monazit benutzte, da unser Vorrat an
nur ganz gering war.

Monazitsand aus Brasilien² wurde so weit als möglich von bei-
gtem Menaccanit durch Waschen in einer Goldwäscher-Pfanne
und dann mehrere Stunden lang mit konzentrierter Schwefel-
erhitzt. Der Rückstand wurde in einzelnen geringen Mengen
wasser gebracht und mehrere Stunden lang unter gelegent-
Umschütteln stehen gelassen. Die überstehende klare Flüssig-
urde dann abgezogen und die eiskalte Lösung auf einmal mit
ure gefällt. Die so erhaltenen Oxalate der seltenen Erden
n durch Dekantation mit heißem Wasser, das etwa 1 Prozent

Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.
Die große uns zur Verfügung stehende Menge dieses Materials (über
verdanken wir dem Großmut des Herrn Professor RICKETTS am Columbia-
sowie Herrn G. O. GORDON in New York City.

Salzsäure enthielt, gewaschen, bis die Waschwässer beim Schütteln mit Schwefelcyankalium und Äther nur noch eine schwache Reaktion auf Eisen gaben. Danach wurden die Oxalate in konzentrierter Salpetersäure gelöst, der größte Teil der überschüssigen Säure wurde abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst, verdünnt und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bis er frei von Kalk war, und dann in Salzsäure gelöst. Hierauf leitete man vier Stunden lang Schwefelwasserstoff durch die heiße Lösung; dann entfernte man die Flamme, während der Strom von Schwefelwasserstoff die Nacht hindurch im Gange blieb. Der sehr geringe Niederschlag, welcher sich gebildet hatte, wurde durch Filtration entfernt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen befreit, und die Erde abermals durch Oxalsäure gefällt. Dieser Niederschlag wurde, um ihn von den Spuren Eisen, die er noch enthielt, zu befreien, mit heißem, schwach salzsaurem Wasser ausgewaschen, und dann getrocknet und geglüht.

Die so gereinigten Oxyde wurden in Salpetersäure gelöst, der größte Teil der überschüssigen Säure wurde durch Eindampfen entfernt, und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünntem Ammoniak nahezu neutralisiert.

Zu dieser Lösung wurde stickstoffwasserstoffsäures Kalium hinzugefügt, bis die Bildung eines Niederschlages aufhörte. Der weißgelatinöse Niederschlag setzt sich ganz leicht ab, wenn die Lösung der Erden vor Zusatz des stickstoffwasserstoffsäuren Kaliums beträchtlich verdünnt ist, oder wenn ein schneller Luftstrom nach Zusatz des Reagens durch die Lösung getrieben wird. Der Niederschlag wurde durch Dekantation mit Wasser gewaschen, bis er frei von Mutterlauge und Kaliumsalzen war; dann wurde er in Salzsäure gelöst und die Lösung durch Oxalsäure gefällt.

Eine Probe dieses Niederschlages, in Salpetersäure gelöst und zur Trockne verdampft, lieferte einen Rückstand, welcher bei der Prüfung in der Bunsenflamme vor dem Spektroskop keine Linien zeigte. Außerdem zeigte die konzentrierte neutrale Nitratlösung dieses Niederschlages keine Absorptionsbanden. Eine Probe dieser Lösung, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Bleidioxid gekocht, blieb farblos, ein Beweis für die Abwesenheit irgend nachweisbarer Mengen von Cerium.

Nach diesen Versuchen erschien es wahrscheinlich, daß die durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium gefällte Erde Thorerde war. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden die aus einer Probe nor-

gischen Thorits gewonnenen Erden in Salpetersäure gelöst, Kalium im Überschuss hinzugefügt und 24 Stunden lang durch die Flüssigkeit und suspendierten Niederschlag Chlor hindurchgeleitet. Der dann noch verbleibende Niederschlag wurde nunmehr abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung durch reine Salzsäure gefällt, und der Niederschlag wiederum sorgfältig ausgewaschen. Zu der nahezu neutralen Nitratlösung, die aus diesem Filtrat dargestellt war, wurde stickstoffwasserstoffsäures Kalium im Überschuss hinzugefügt: es entstand ein voluminöser, gelatinöser weißer Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat dieses Niederschlages trat nach einigen Stunden nur ein sehr geringer Niederschlag auf.

Das Äquivalent der Erde, welche durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium aus den Monazit-Erden gefällt war, wurde hierauf nähernd bestimmt durch Umwandlung der Erde in Oxalat, Trocknen desselben bei 100°C ., Wägen, Glühen bis zur Gewichtskonstanz und Wägen des resultierenden Oxydes. Wenn man für das bei 100°C . getrocknete Oxalat die Zusammensetzung $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ annimmt, ergaben drei Bestimmungen $\text{Th} = 232.1, 232.7$ und 232.4 ($\text{O} = 16$), welche Resultate recht gut mit der von OSTWALD als wahrscheinlichst angenommenen Zahl übereinstimmen, nämlich $\text{Th} = 232.4$.

Schon bei Beginn der Arbeit fanden wir, daß der durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium entstandene Niederschlag beim Erhitzen auf einem Platintiegel-Deckel in der Flamme einfach zu einem feinen Pulver eintrocknete, ohne im mindesten die explosive Eigenschaft zu zeigen, welche andere von CURTIUS beschriebenen, stickstoffwasserstoffsäuren Salze besitzen. Es wurde nunmehr eine neutrale Lösung von Thoriumnitrat durch Zusatz von Ammoniak zur schwachen Thoriumlösung dargestellt, bis sich ein schwacher bleibender Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde abfiltriert, und zu dem Filtrat fügte man eine neutrale geruchlose Lösung von stickstoffwasserstoffsäurem Kalium hinzu. Es bildete sich der gewohnte Niederschlag, und gleichzeitig wurde der charakteristische Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar, ein Beweis, daß beim Fällen von Thorium durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium wenigstens ein Teil der Stickstoffwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird. Eine Probe

des Niederschlages, in Salpetersäure gelöst,¹ mit Kaliumkarbonat neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert, lieferte mit Silbernitrat

¹ Dabei war kein Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure bemerklich.

keinen Niederschlag. Eine auf gleiche Weise mit etwas stickstoffwasserstoffsauem Kalium angestellte Probe ergab einen schweren Niederschlag. Da es somit schien, daß der Niederschlag Thoriumhydroxyd sei, wurde eine Analyse von einer frisch dargestellten Probe ausgeführt. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, um das Kaliumsalz zu entfernen und dann in einer kohlensäurefreien Atmosphäre abfiltriert. Der Niederschlag wurde in einem Rohr in einem kohlensäurefreien Luftstrom bei 100° getrocknet. Dann wurden gewogene Mengen des Niederschlags geglüht und das rückständige Thoriumoxyd hierauf gewogen.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	Th(OH) ₄ :	1	2	3
ThO ₂	88.01	84.95	85.52	85.72

Obwohl diese Resultate besser mit dem Hydroxyd, als mit irgend einer anderen Thoriumverbindung, die man hier erwarten könnte, übereinstimmen, so liefs doch ihre bedeutende Abweichung vom theoretischen Wert es wahrscheinlich erscheinen, daß der Niederschlag ungeachtet der eingehaltenen Vorsichtsmafsregeln während der Analyse Kohlensäure absorbiert habe. Diese Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß der geglühte Niederschlag beim Behandeln mit Salpetersäure ein Gas entwickelte, welches in Barytwasser eine Trübung hervorrief. Eine Wiederholung der Analyse war leider unmöglich, da unser Vorrat an stickstoffwasserstoffsauem Kalium aufgebraucht war. Eine bedeutende Menge dieses Reagens wird zur Zeit dargestellt, mit welcher die weitere Untersuchung der Natur des Niederschlags und der Vollständigkeit der Trennung von den anderen Erden durchgeführt werden wird.

Darstellung des stickstoffwasserstoffsaueren Kaliums.

Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde nach der Methode von WILHELM WISLICENUS¹ dargestellt, wobei die Form des benutzten Apparates eine geringe Modifikation des von HOPKINS² vorgeschlagenen bildete. Ein Eisenblechcylinder von 12 ccm Höhe und 8 ccm Durchmesser und am Boden geschlossen, wird in einen grofsen Cylinder von 15 ccm Höhe und 18 ccm Durchmesser eingesetzt, wobei der letztere wie ein Luftbad wirkt. Der innere Cylinder ragt ein kurzes Stück über den Rand des grofsen Cylinders empor und ist mit einem dichtschiiefsenden Eisendeckel versehen. In

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2084.

² *Science*. Vol. 22, Nr. 544, S. 1.

am Deckel befinden sich drei Öffnungen, eine zur Einleitung des Ammoniaks oder Stickoxyduls, die zweite für deren Entweichen, und dritte für das Thermometer. Etwa 25 g metallisches Natrium legen in eine kleine Eisenschale gebracht, und diese wird dann in den inneren Cylinder gestellt. Dann wird trockenes Ammoniak eingeleitet, und das Bad durch einen Bunsenbrenner, der um den äußeren Cylinder gestellt wird, bis auf eine Temperatur etwas über 300° C. erhitzt. Wenn sich das geschmolzene Natrium in das Amid verwandelt hat, wird die Temperatur bis auf 0° — 230° gesenkt und Stickoxydul eingelassen. Das stickstoffwasserstoffsäure Natrium wird dann in Wasser gelöst, die Lösung verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und die Stickstoffwasserstoffsäure in Wasser überdestilliert. Die wässrige Lösung der Säure wird dann zu einer Lösung von Kaliumkarbonat bis zur ganz starken Reaktion hinzugefügt. Diese Lösung wurde zur Hervorrufung der Fällung benutzt.

Cornell University, Ithaca, N. Y., 4. Dezember 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1893.

Elektrolytische Trennungen.

Von
EDGAR F. SMITH.

Herr H. FREUDENBERG veröffentlichte vor kurzem einen Artikel betitelt: „Ueber die Bedeutung der elektromotorischen Kraft elektrolytische Metalltrennungen“,¹ in welchem Thatsachen von großer Bedeutung für alle Diejenigen enthalten sind, welche an der Gewinnung und Trennung von Metallen auf elektrolytischem Wege Interesse nehmen. Einige Behauptungen sind jedoch von H. FREUDENBERG gemacht worden, auf welche ich pflichtgemäß Antwort schuldig bin. Auf Seite 116 finden sich z. B. diese Zeilen: „auch gelingt eine Trennung (Kupfer) von Kadmium, welche bis nur bei Gegenwart von Salpetersäure möglich schien, vortrefflich, wenn man die Lösung mit 10—20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit einer Spannung von 2 Volt elektrolysiert. Kupfer wird rasch und völlig kadmiumfrei gefällt.“

Ganz genau dieselbe Trennung wurde vor drei Jahren erfolgreich ausgeführt und zwar von SMITH und FRANKEL,² wie sich aus dem Nachlesen der Litteratur, sowie aus den angeführten Beispielen ergibt, wie folgt:

1) Zu einer Lösung, enthaltend 0,1975 g Kupfer und 0,1828 g Kadmium, wurden 10 ccm Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,09) gefügt und dann 100 ccm Wasser. Ein Strom, welcher 0,3 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte, wirkte zwölf Stunden lang auf obige Lösung ein. Das niedergeschlagene Kupfer wog 0,1968 g.

2) Ein zweiter unter analogen Bedingungen angestellter Versuch, mit der alleinigen Ausnahme, daß das Schwefelsäure-Volumen 15 ccm betrug, ergab 0,1975 g Kupfer.

Während Herr FREUDENBERG sich der Thatsache wohl bewusst ist, daß SMITH und FRANKEL durch die Elektrolyse von Lösungen metallischer Doppelcyanide manche Trennungen bewerkstelligen konnten, scheint er doch nicht völlig vertraut zu sein mit allem, was in dieser Richtung geleistet worden ist. So spricht er³ von der Trennung des Quecksilbers von Kupfer und spielt auf die schon längst bekannte

¹ *Zeitschr. für phys. Chemie*, 12, 97.

² *Am. Chem. Journ.* 12, 104—112 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, Ref. 413.

³ l. c. Seite 113.

von SMITH und FRANKEL gemachte Beobachtung an, daß die Trennung keine befriedigende sein würde, wenn die Menge des Kupfers 20 Proz. des Quecksilbers übersteigt. Dies ist richtig; wenn Herr FREUDENBERG jedoch die Veröffentlichungen geprüft hätte, welche später von diesem Laboratorium ausgingen, so würde er gefunden haben, daß SMITH und Mc.CAULEY¹ beobachteten, daß „es nicht nur möglich ist, diese Metalle (Quecksilber und Kupfer), wenn zusammen in gleichen Mengen gegenwärtig, vollständig zu trennen, sondern auch dann, wenn die Menge des Kupfers sich auf das Doppelte der Quecksilbermenge beläuft. Kurz — die Trennung läßt sich ebenso leicht und genau machen, als die irgend eines anderen Metalles, wie z. B. diejenige des Zinks von Quecksilber. Ferner beeinflusst die Gegenwart von Zink, Nickel oder anderer Metalle in keiner Weise die Trennung des Quecksilbers von Kupfer“.

Ich begrüße daher die Resultate der von Herrn FREUDENBERG angestellten Versuche als eine Bestätigung der von SMITH und Mc.CAULEY veröffentlichten Arbeiten.

Die Beobachtung des Herrn FREUDENBERG² in Bezug auf die Ablösung des Goldes, wenn direkt auf Platin niedergeschlagen, wird sich als veraltet³ erweisen.

Was nun die auf Seite 117 angeführte Kritik über die Trennung des Wismuth von Kupfer in Gegenwart von Cyankalium und Citronensäure anbetrifft, so möchte ich nur hinzufügen, daß SMITH und FRANKEL zahlreiche Trennungen dieser beiden Metalle auf dieselbe Weise ausführten. Ihre Resultate waren äußerst zufriedenstellend. Es ist wahr, daß sie niemals grössere Quantitäten als 0.1 g benutzten. Die Gefäße, in welchen die Zersetzungen vorgenommen wurden, waren groß und boten mehr denn genügende Oberfläche dar, so daß der Wismuthniederschlag in jedem Falle befriedigte.

Die Trennung des Kupfers von Arsenik in ammoniakalischer Lösung, wie sie auf Seite 118 in Herrn FREUDENBERGS Artikel beschrieben ist, wurde bereits erfolgreich ausgeführt und zwar von Mc.CAULEY⁴ und von SMITH und FRANKEL.⁵

Wiederum bestätigt Herr FREUDENBERG⁶ eine längst von SMITH und FRANKEL gemachte Beobachtung in Bezug auf die unvollständige

¹ *Journ. Analyt. Chem.* 5, 489 und *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 24, 2936.

² l. c. Seite 114.

³ Siehe *Journ. Analyt. Chem.* 5, 204.

⁴ *Chem. Ztg.* 14, 509.

⁵ *Amer. Chem. Journ.* 12, 428.

⁶ S. 122.

Trennung des Kadmiums von Nickel in Cyanidlösung. Allem Anschein nach ist Herrn FREUDENBERG jedoch eine spätere Reihe von Versuchen derselben Chemiker entgangen, in welchen sie nachwiesen, daß Kadmium und Nickel in Cyanidlösung auf elektrolytischem Wege getrennt werden können, wenn der zu elektrolysierenden Lösung kaustisches Kali hinzugefügt wird. Ein Beispiel wird die Sache erläutern:

Eine Lösung, enthaltend 0.1723 g Kadmium, 0.1600 g Nickel, 2 g kaustisches Kali, 2,5 g Cyankalium, zu welcher 150 ccm Wasser gegeben waren, wurde vermittelst eines Stromes elektrolysiert, welcher 2,2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Kadmium war frei vom Nickel, es wog 0.1723 g.¹

Wie Herr FREUDENBERG ganz richtig auf Seite 124 hinzufügt, „haben die Cyanverbindungen . . . jedoch unsere Trennungsmethoden bedeutend erweitert“.

Dies ist zur Evidenz durch die zahlreichen Trennungen bewiesen, welche im hiesigen Laboratorium in Lösungen solcher Verbindungen erfolgreich angestellt worden sind, wie folgt:

Kadmium von Zink, Arsen, Wolfram, Molybdän, Osmium, Nickel und Kobalt;

Gold von Palladium, Platin, Kupfer, Kobalt, Zink und Nickel.

Quecksilber von Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Palladium, Arsen, Wolfram, Molybdän, Platin und Osmium, und

Silber von Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Arsen, Wolfram, Molybdän, Platin und Osmium.²

¹ *Journ. Anal. Chem.* 6 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 784.

² *Amer. Chem. Journ.* 11, 852, 264; 12, 428; 13, 417; *Journ. Frankl. Inst.* (Dezember 1889). — *Journ. Anal. Chem.* 5, 489; 6, 87.

Universität von Pennsylvanien, 10. November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1893.

Elektrochemische Notizen.

Von
EDGAR F. SMITH.

Nachdem ich experimentell gezeigt,¹ daß Wismut von Kupfer, oder von Blei, oder Quecksilber nicht unter Einhaltung der von Herrn A. CLASSEN in seiner „Elektrolyse“ gegebenen Vorschriften² getrennt werden können und Herr CLASSEN die Richtigkeit meiner Behauptungen bestätigt hat,³ möchte ich im Interesse der Sache, die Methoden der Elektrolyse auf möglichst sichere Grundlage zu stellen, auf einige fernere Stellen aus CLASSENS „Elektrolyse“ hinweisen.

CLASSEN sagt beispielsweise auf Seite 147: „die in Schwefeltrioxid unlöslichen Sulfide von Wismut und Blei löst man in Salpetersäure × × × Das Blei scheidet man — — als Superoxyd“, S. 88.“ Hier giebt Herr CLASSEN den Rat, das Blei als Superoxyd in einer salpetersauren Lösung auszuscheiden, welche Wismut enthält, — während er weiß, daß dies unmöglich ist.⁴ Auf derselben Seite beschreibt A. CLASSEN die elektrolytische Trennung von Quecksilber von Wismut, welche er früher an anderer Stelle erwähnt.⁵ Auf Seite 162 wiederum kann man lesen „und scheidet aus dieser Lösung (salpetersaure) Kupfer und Blei ab (S. 124). Nach Entfernung der Salpetersäure × × × führt man das Wismutnitrat Chlorid über.“ Wir haben hier Kupfer, Blei und Wismut in Salpetersäure; — es wird vorgeschlagen, die beiden ersten verdrängt des Stromes zu entfernen. Die Versuche von SMITH und LUTAR⁶ bewiesen, daß genau dasselbe Gemenge von Elementen nicht auf diese Weise getrennt werden kann, — und Herr CLASSEN weiß dies auch.⁷ Auf Seite 167 finden wir: „man digeriert die Schwermetalle mit Salpetersäure × × × × und fällt aus dieser Kupfer und Silber als Metall und Blei als Superoxyd × × × und Wismut von einem Rest von Blei nach S. 128.“ Die auf S. 128 gegebene Trennung ist unmöglich — denn Blei und Wismut gehen zusammen auf. In der zur Analyse von Wismutglanz auf Seite 177 angegebenen Anleitung findet sich: „Den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure, fällt das Kupfer elektrolytisch und bestimmt in der elektrolysierten Flüssigkeit das Wismut.“ Und in dem folgenden Absatz kann man

¹ Diese Zeitschr. 3, 416, 419; 4, 96. — ² S. 80, 123, 144. — ³ Diese Zeitschr. 234. — ⁴ Diese Zeitschr. 4, 234; Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 938.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 323. — ⁶ Diese Zeitschr. 3, 419.

⁷ Diese Zeitschr. 4, 234 und Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 938.

lesen: „enthielt $\times \times \times$ Wismutoxychlorid auch kleine Mengen von Blei, so entsteht neben Kupfer, auf der pos. Elektrode ein Anflug von Superoxyd“. Sehr richtig, — das Kupfer, sowohl wie das Blei werden sich als mit Wismut versetzt ergeben.

Ich könnte noch weitere Beispiele anführen, welche beweisen, daß Herr CLASSEN Behauptungen in seinem Buche zuläßt, welche seinem persönlichen Wissen widersprechen, — jedoch der Raum erlaubt es nicht.

Auf die von Herrn CLASSEN in seiner Entgegnung angeführten Bemerkungen in Bezug auf die Übersetzungen seines Buches, sowie über die Beziehung meiner „Electrochemical Analysis“ zu seinem Buche („Elektrolyse“) werde ich gelegentlich und an geeigneter Stelle zurückkommen.

Universität von Pennsylvanien, 24. November 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1894.

Bemerkung zu obiger Notiz von A. CLASSEN.¹

Zu Vorstehendem gestatte ich mir folgendes zu bemerken. Ich habe schon vor Herrn E. SMITH den Nachweis erbracht,² daß die nicht von mir herrührenden Methoden³ zur Trennung des Kupfers von Wismut, des Wismuts von Quecksilber, des Wismuts von Blei nicht quantitative sind und an dieser Stelle⁴ bereits bemerkt, daß diese Thatsachen in meiner Elektrolyse leider nicht berücksichtigt worden sind. Die sogenannten elektrochemischen Notizen sind demnach gegenstandslos. Der Autor eines Buches kann ja nur dankbar sein für Berichtigung von Irrtümern, wenn solches an der richtigen Stelle und in gehöriger Form geschieht, allein nach Herrn SMITH gewinnt es den Anschein, als ob die bezeichneten Methoden wider besseres Wissen aufgenommen worden seien. Herr SMITH motiviert diese Notizen im Interesse der Sache, um die Methoden der Elektrolyse auf möglichst sichere Grundlage zu stellen. Die bisherigen Publikationen des Herrn SMITH auf bezüglichem Gebiete entbehren indes der nötigen sicheren Grundlage, eine Thatsache, auf welche bereits von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde.

Der heiklen Frage der Aneignung meiner Bücher geht Herr Professor SMITH erklärlicherweise aus dem Wege. A. CLASSEN.

¹ Die elektrochemischen Notizen wurden von der Redaktion Herrn A. CLASSEN, als Mitherausgeber der anorganischen Zeitschrift, vor dem Abdruck übersandt. Nachdem die Herren E. F. SMITH und A. CLASSEN durch obige Bemerkungen nun nochmals ihre Ansichten über den Wert spezieller elektrochemischer Methoden geäußert haben, ist diese Angelegenheit für die *Zeitschrift für anorganische Chemie* abgeschlossen. Die Redaktion.

² Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 235.

³ Sämtliche von mir herrührenden Methoden sind mit Belägen in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* publiziert. ⁴ *Diese Zeitschr.* 4, 236.

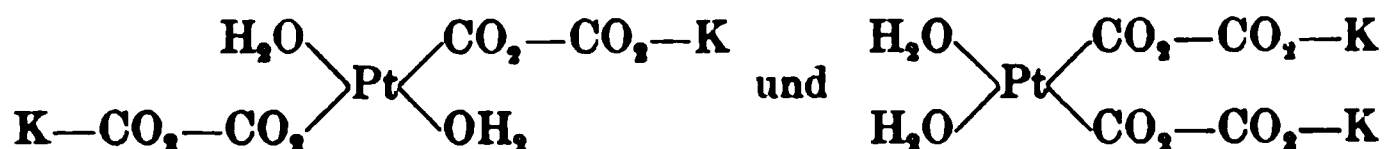
Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1894.

Zur Konstitution der Platosooxalylverbindungen.

Von

H. G. SÖDERBAUM.

In seiner interessanten Abhandlung „Über die Konstitution der anorganischen Verbindungen“¹ hat bekanntlich A. WERNER neuerdings die Isomerie der ammoniakalischen Platinverbindungen unter Ingrundelegung der stereochemischen Anschauungsweise zu erklären versucht. Daran anknüpfend hat WERNER gleichfalls eine ähnliche Deutung der von mir vor mehreren Jahren² untersuchten isomeren Reihen der Platosooxalylverbindungen vorgeschlagen, und zwar im Sinne der Raumformeln:



Es muß zunächst offen gestanden werden, daß dieser Vorschlag auf den ersten Anblick viel Bestechendes hat, um so mehr als die Deutung dieser eigentümlichen Isomerie vom strukturechemischen Standpunkte aus gewisse Schwierigkeiten darbietet. Wie indessen ein Blick auf die oben angeführten Formeln darthut, wird nach WERNERS Auffassung das Vorhandensein wenigstens zweier Wassermoleküle in den fraglichen Salzen als unerläßliche Bedingung der Isomerie vorausgesetzt.

Man sollte demnach meinen, die isomeren, wasserhaltigen Platosooxalate müßten miteinander identisch werden, sobald es gelingen würde, das Wasser vollständig und ohne gleichzeitig eintretende chemische Zersetzung auszutreiben, und zwar deshalb, weil die Verschiedenheit der beiden Salzreihen eben durch die verschiedene Stellung der beiden H₂O-Gruppen gegenüber den Säureradikalen bedingt werden soll.

WERNER giebt nun an, daß „Kalium- und Ammoniumsalze zwei Moleküle Wasser enthalten, welche ohne Zersetzung nicht entfernt werden können.“ Insofern diese Angabe die Ammoniumsalze berücksichtigt, stimmt sie mit den von mir früher gemachten Beob-

¹ Diese Zeitschr. 3, 317.

² Studier öfver platooxalylföreningar, Upsala 1888 (vergl. Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 203, Ref.; Bull. soc. chim. 45, 188—193).

achtungen völlig überein. Was dagegen das gerade als Beispiel erwählte Kaliumsalz betrifft, so hatte ich¹ gefunden, daß sowohl die dunkle als die helle Modifikation desselben bei 100° ihren Wassergehalt vollständig abgeben. Weil nun diese Beobachtung sich mit der Angabe WERNERS nicht gut vereinigen liefs, sah ich mich veranlaßt, die diesbezüglichen Analysen noch einmal und zwar etwas eingehender zu wiederholen, um darüber zu entscheiden, ob etwa meinerseits ein Irrtum vorliege. Es wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

A. Das wasserhaltige gelbe Kaliumsalz („helle Modifikation“) wurde bei 100° erhitzt.

1) 0.8525 g verloren 0.0629 g Wasser.

2) 0.7538 g verloren 0.0557 g Wasser.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:

Gefunden:

$2H_2O$ 7.43

1.	2.
7.38	7.39%

3) Das zu den Analysen 1) und 2) angewandte Salz, welches auch nach dem Erhitzen, also im wasserfreien Zustande, seine helle Farbe behielt, konnte in heißem Wasser gelöst werden, ohne dabei den geringsten Rückstand — etwa von metallischem Platin — zu liefern. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte es in seiner ursprünglichen Form und zwar mit unveränderter Zusammensetzung wieder aus:

0.4833 g gaben 0.0362 g Wasser und 0.1950 g Platin.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:

Gefunden:

Pt 40.14

40.34%

$2H_2O$ 7.43

7.50%

B. Das wasserhaltige kupferrote Kaliumsalz („dunkle Modifikation“) wurde ebenfalls bei 100° erhitzt.

4) 0.3037 g verloren 0.0218 g Wasser.

5) 0.5633 g verloren 0.0430 g Wasser.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:

Gefunden:

$2H_2O$ 7.43

1.	2.
7.18	7.63%

6) Das zu Analysen 4) und 5) angewandte Salz, dessen dunkle Farbe sich beim Erhitzen nicht im mindesten geändert hatte, wurde in Wasser vollkommen klar gelöst. Beim Behandeln mit Wasser nahm es davon zwei Moleküle wieder auf.

0.3762 g gaben 0.0277 g Wasser und 0.1527 g Platin.

¹ l. c.

Berechnet für $K_2PtC_4O_8 + 2H_2O$:		Gefunden:
Pt	40.14	40.59%
$2H_2O$	7.43	7.36 „

s diesen Daten geht mit genügender Deutlichkeit hervor, daß die betreffenden isomeren Kaliumsalze bei 100° ihren Gehalt vollständig abgeben; daß hierbei sonst nicht die geringste Zersetzung stattfindet; daß die Isomerie auch zwischen den wasserfreien Verbindungen erhalten bleibt.

Es ist leicht zu ersehen, lassen sich diese Thatsachen mit den bisherigen Raumformeln nicht in Einklang bringen. Ich glaube mich berechtigt zu sein, die von mir früher aufgestellten Strukturvorläufige noch aufrecht zu halten, weil diese mit den bis jetzt bekannten Thatsachen jedenfalls nicht im Widerspruch stehen.

Ich erlaube mir hier noch eine Beobachtung zu erwähnen, die ich schon vor längerer Zeit gemacht hatte und die vielleicht für die Lösung der vorliegenden Frage einige Bedeutung haben kann. Es geht sich auf die ausgeprägte Neigung der dunklen Platosäure, saure Salze zu liefern.

Es wurde z. B. ein saures Kaliumsalz dargestellt, das der Analyse zufolge die empirische Formel $HK_5Pt_3(C_2O_4)_6 + 6 aq.$ bedarf.

Berechnet für $HK_5Pt_3C_{12}O_{24} + 6H_2O$:		Gefunden:
K	13.78	13.55%
Pt	41.22	41.34 „
C	10.17	10.07 „
H	0.92	0.93 „

Die Zusammensetzung erwies sich auch nach mehrfachem Umkristallisieren der Substanz als völlig konstant. Das Salz krystallisiert, ganz wie das entsprechende neutrale Kaliumplatosooxalat, in farblosen, glänzenden Nadelchen, wird aber durch einen etwas helleren Farbenton gekennzeichnet. Von der gelben, nur in geringer Lösung existierenden Säure konnten dagegen ähnliche Salze nicht erhalten werden.

Wegen des hohen Molekulargewichtes, das zufolge der Zusammensetzung diesem sauren Platosooxalate mit Notwendigkeit zukommt, liegen sehr nahe, auch die neutralen Salze der dunklen Platosäure als polymere Verbindungen aufzufassen. Unter dieser Voraus-

setzung wäre die Umwandlung der dunklen Säure in die helle Modifikation beim Verdünnen der Lösung einfach als eine Dissoziationserscheinung zu deuten. Wie schon in der oben citierten Monographie der Platosooxalylverbindungen hervorgehoben wurde, giebt es indessen andererseits verschiedene Gründe, welche gegen eine derartige Auffassung sprechen.

Gothenburg, Januar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1894.

Zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Thoriums.

Von

GERHARD KRÜSS.

Zweite Mitteilung.

Versuche, welche früher in Gemeinschaft mit Herrn C. VOLCK ausgeführt wurden¹, zeigten, daß die Existenz der von BERZELIUS und von CHYDENIUS angenommenen Verbindungen ThS_2 und $\text{Th}_3\text{O}_4\text{S}_2$ nicht erwiesen ist. In diesen Schwefelthoriumverbindungen wurden von früheren Autoren keine Schwefelbestimmungen, sondern lediglich Bestimmungen der Thorerde ausgeführt. Durch vollständigere Analyse fanden dann C. VOLCK und der Verfasser in diesen Verbindungen stets annähernd das Verhältnis $\text{Th}:\text{S} = 1:1$, so daß die Bildung eines sulfures ThS , oder eines Oxysulfides ThOS wahrscheinlicher war. Auch ergab sich, daß ein schwarzes Thoriumsulfid nicht existiert, da das CHYDENIUSSCHE sogenannte „schwarze Thoriumsulfid“ seine dunkle Farbe nur einem Kohlenstoffgehalte der Präparate verdankte.

Die Untersuchung dieser Schwefelverbindungen des Thoriums bringt besondere Unbequemlichkeiten mit sich, weil diese Körper während ihrer Darstellung bei höherer Temperatur mit großer Begehrde Sauerstoff absorbieren und hierdurch allmählich thorerdehaltig werden, auch wenn nur sehr geringe Mengen Sauerstoff dem benutzten Schwefelwasserstoff- oder Kohlensäurestromen beigemengt waren. Ferner ist die Analyse gerade der Sulfide des Thoriums wegen der Schwerlöslichkeit dieser Körper, sowie auch derjenigen des Thoriumfates etwas schwierig. Es war auf die Trennung der Thorerde von der Schwefelsäure besondere Sorgfalt zu verwenden, wenn die Analyse richtig durchgeführt sein sollte.

Mit Rücksicht auf das Interesse, welches das Studium der Thoriumverbindungen für die Stellung des Thoriums in der Mitte des Systems und für die Gruppierung der anderen Elemente um diese Mitte darbietet, sowie bei der wachsenden Bedeutung der Thoriumverbindungen in technischer Beziehung, sei die Fortsetzung der früheren Versuche über Schwefelthorium mitgeteilt. Im Anschluß hieran sollen noch einige andere Beobachtungen über Thoriumverbindungen besprochen werden.

¹ Diese Zeitschr. 5, 75—80.

Untersuchung des schwarzen, sogenannten Thorium-sulfides.

Dieselbe beschäftigte sich mit der Natur der Thorium-Schwefelverbindung, welche sich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thorerde bei hoher Temperatur neben Kohleabscheidung bildet.

Thoriumoxalat wurde durch Glühen in weisses Oxyd übergeführt und nach CHYDENIUS Vorschrift in möglichst luftfreier Atmosphäre mit Schwefelkohlenstoffdämpfen behandelt. Mehr als sechs Stunden wurde zunächst Kohlensäure durch den Apparat geleitet und hierauf dieser Strom durch einen Wasserstoffstrom, welcher durch Schwefelkohlenstoff ging, ersetzt. Nachdem der mit CS_2 beladene Wasserstoff lange Zeit die Thorerde passiert hatte, wurde die Erde mehrere Stunden auf helle Rotglut im CS_2 -Strome erhitzt und unter gleichen Bedingungen erkalten lassen. Diese Operationen wurden bis zur Gewichtskonstanz der entstandenen Produkte wiederholt. Dieselben waren grauschwarz bis schwarz, je nach der Menge ausgeschiedenen Kohlenstoffes; sie lösten sich langsam beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure, etwas leichter durch Behandeln mit Königswasser. Durch solches stundenlanges Digerieren mit heisser Säure wurden die zur Analyse abgewogenen Proben in Lösung gebracht und nach starkem Verdünnen der Flüssigkeiten Thorerde und darauf Baryumsulfat ausgefällt.

Analyse von Präparat No. 1, ausgeführt von Herrn Dr. C. WISCHN.

Angew. Subst. = 0.1590 g; durch 8stündiges Digerieren mit konz. heisser HNO_3 gelöst.

Gef.: $\text{ThO}_2 = 0.1476 \text{ g} = 0.1297 \text{ g Th} = 81.6\% \text{ Th}$

Gef.: $\text{BaSO}_4 = 0.0971 \text{ g} = 0.0133 \text{ g S} = 8.4\% \text{ S}$

Angew. Subst. = 0.5775 g mit Bleichromat zur Kohlenstoffbestimmung verbrannt.

Gef.: $\text{CO}_2 = 0.0728 \text{ g} = 0.0199 \text{ g C} = 3.4\% \text{ C}$

Die Summe der gefundenen Prozente beträgt 93.4 und die Differenz gegen 100, welche wohl einem Sauerstoffgehalte der Substanz entspricht, 6.6%. Betrachtet man die 3.4% C als mechanische Beimengung, als welche sich der Kohlenstoff schon qualitativ deutlich sichtbar erwies, und rechnet die übrigen Prozentzahlen auf 100 Teile angewandter Substanz um, so erhält man für

Präparat No. 1.

	Gefundene Prozente:	ThOS:	Berechnete Prozente für		
			ThO_2 :	ThS_2 :	ThS :
Th	84.5	82.9	87.9	78.4	87.9
S	8.7	11.4	—	21.6	12.1
O (Differenz)	6.8	5.7	12.1	—	—

Liegt lediglich ein Gemenge von ThO_2 und ThS_2 vor, so müßte dieses ca. 50% ThO_2 enthalten, da ungefähr die Hälfte der für

ThO₂ berechneten Sauerstoffmenge im Präparat gefunden wurde. Dann hätten die gefundenen Schwefelprocente auch ca. $= \frac{21.6}{2}$ sein müssen; dieses ist nicht der Fall. Die gefundenen Prozentzahlen stimmen besser überein mit der Bildung von ThOS, welchem noch mangelnde ThO₂ beigemischt blieb.

Analyse von Präparat No. 2, ausgeführt von Herrn E. THIELE.

1) Angew. Subst. = 0.0978 g

durch konz. HNO₃ gelöst. Gef.: ThO₂ = 0.0946 g = 0.0831 g Th = 85.0% Th
Gef.: BaSO₄ = 0.0754 g = 0.01037 g S = 10.6% S

2) Angew. Subst. = 0.0436 g

durch konz. HNO₃ gelöst. Gef.: ThO₂ = 0.0425 g = 0.0374 g Th = 85.6% Th
Gef.: BaSO₄ = 0.0301 g = 0.0041 g S = 9.5% S

Die angewandte Substanz wurde bei den folgenden Bestimmungen durch Flammen im O-Strom in ThO₂ übergeführt, die entweichenden Gase quantitativ in Kalilauge + Bromwasser geleitet und nach entsprechender Behandlung dieser Lösung BaSO₄ aus der Lösung gefällt:

3) Angew. Subst. = 0.2233 g. Gef.: ThO₂ = 0.2113 g = 0.1857 g Th = 83.2% Th

Gef.: BaSO₄ = 0.1553 g = 0.0213 g S = 9.5% S

4) Angew. Subst. = 0.1890 g. Gef.: ThO₂ = 0.1778 g = 0.1562 g Th = 82.7% Th

Gef.: BaSO₄ = 0.1438 g = 0.0197 g S = 10.4% S

5) Angew. Subst. = 0.3440 g

mit Bleichromat verbrannt = 0.0182 g CO₂ = 0.0050 g C = 1.44% C

Da auch Präparat No. 2 bei höherer Temperatur aus CS₂ und ThO₂ gedestilliert war, so mußte es wasserfrei sein und die Differenz 100 - (Th% + S% + C%) dem Sauerstoffgehalte entsprechen. Rechnet man letzteren, sowie die für Th und gefundenen Werte auf 100 Teile um, so ergibt sich:

Präparat No. 2.

Laut 1. Mitteilung für
schwarzes Schwefel-
Thorium im Mittel ge-
fundene Procente

	Gefundene Procente				
	1.	2.	3.	4.	Mittel
Th	86.2	86.9	84.3	83.9	85.3
S	10.8	9.6	9.7	10.6	10.2
(Differenz)	3.0	3.5	6.0	5.5	4.5

84.7

9.9

5.4

Obige Resultate weisen zu beträchtliche Differenzen untereinander auf, als daß man aus den Mittelwerten derselben direkt auf irgend ein reines Thoriumoxysulfid schließen könnte, und es sei darauf hingewiesen, daß die zu den Analysen 1—4 des Präparates No. 2 benutzten Substanzmengen je nach der Lage bei der Darstellung im Verbrennungsrohr etwas verschiedene Farben zeigten und somit auch geringe Verschiedenheiten in der Zusammensetzung gehabt haben mögen. Die Resultate wurden demnach mitgeteilt, weil ihre Mittelwerte mit den vor kurzem von KRÜSS und VOLCK für das

schwarze Schwefelthorium gefundenen Zahlen¹ annähernd übereinstimmen und weil alle Analysen beim Vergleich mit den für ThO_2 und für ThS_2 berechneten Werten (S. 50) darauf hinweisen, daß hier kein Gemenge aus Thorerde und einem Schwefelthorium ThS_2 vorliegt. Nach obigen Resultaten ist die Annahme die richtigste, daß sich bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Thorerde bei Rotglut ein durch abgeschiedenen Kohlenstoff schwarz gefärbtes Thoriumoxysulfid ThOS bildet, dem vielleicht geringe Mengen Thoriumsulfür ThS beigemengt sind. Es ist dieses aus einem eingehenden Vergleiche der gefundenen Prozente mit den auf S. 50 für die Verbindungen ThS_2 , ThO_2 , ThOS , ThS berechneten Werten ersichtlich.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Thoriumhalogenverbindungen auf trockenem Wege.

Nach kürzlich mitgeteilten Versuchen von KRÜSS und VOLCK² entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumthoriumchlorid in der Hitze ein Schwefelthorium, das annähernd das Verhältnis $\text{Th}:\text{S}=1:1$ aufweist. Entsprechend der Annahme, daß die Verbindungen von Thoriumchlorid mit Alkalichloriden beständiger sind und leichter thorerdefrei als Thoriumchlorid selbst erhalten werden können, wurden neuerdings salzsaure Lösungen von Thoriumhydroxyd mit Überschufs von Chlorkalium, bezw. Chlorammonium eingedunstet, die Rückstände mittels Schiffchen in schwer schmelzbare Röhren gebracht und zunächst 12 Stunden Schwefelwasserstoff in der Kälte darüber geleitet. Dann erhitze man ganz schwach im gleichen Strome, um alle Spuren von Wasser zu entfernen und schliesslich ca. 7 Stunden bei voller Rotglut zur Gewichtskonstanz der Schiffchen. Bei fast allen Darstellungen wurde der Schwefelwasserstoff zur möglichsten Entfernung von Sauerstoff durch saure Chromochloridlösung geleitet und dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniumthoriumchlorid. Bei Rotglut sublimiert während dieser Reaktion Chlorammonium in grossen Mengen fort, und es hinterbleibt ein braunes Schwefelthorium, das selbst nach stundenlangem Rotglühen im H_2S -Strome noch Spuren von Chlor enthält. Dasselbe wurde

¹ Diese Zeitschr. 5, 78.

² l. c.

analysiert, um das Verhältnis von Th:S annähernd festzustellen. Die Substanz löst sich äußerst schwer in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser; die Analysen wurden von Herrn Dr. WISCHNIEWSKI deshalb durch Glühen der Substanz im O-Strome und Auffangen der entweichenden Gase in Kalilauge + Bromwasser ausgeführt; zur Verfügung standen mehrere gesondert dargestellte Substanzen.

1) Angew. Subst. = 0.2392 g.	Gef.: ThO ₂ = 0.2232 g = 0.1962 g Th = 82.0% Th
2) „ „ = 0.3627 g.	„ ThO ₂ = 0.3419 g = 0.3004 g Th = 82.8% Th
	„ BaSO ₄ = 0.2725 g = 0.0375 g S = 10.3% S
3) „ „ = 0.6449 g.	„ ThO ₂ = 0.5967 g = 0.5243 g Th = 81.3% Th
4) „ „ = 0.2070 g.	„ ThO ₂ = 0.1938 g = 0.1703 g Th = 82.3% Th
	„ BaSO ₄ = 0.1895 g = 0.0261 g S = 12.6% S
5) „ „ = 0.1978 g.	„ ThO ₂ = 0.1852 g = 0.1628 g Th = 82.3% Th
	„ BaSO ₄ = 0.1911 g = 0.0263 g S = 13.3% S

Hiernach ergibt sich die Zusammensetzung für 100 Teile des Produktes:

	Gefundene Prozenze					Für ThOS
	1.	2.	3.	4.	5.	berechnet
Th	82.0	82.8	81.3	82.3	82.3	82.1
	—	10.3	—	12.6	13.3	12.1
100 - (Th% + S%)	—	6.9	—	5.1	4.4	5.8
						5.7

Nimmt man die Differenz $100 - (\text{Th}\% + \text{S}\%)$ als Sauerstoff an und berücksichtigt, daß der oben erwähnte geringe Chlorgehalt der Substanz die Differenzprozenze für Sauerstoff etwas erhöhen kann, da ferner die Reaktionsprodukte absichtlich durch keinerlei Waschen (auch nicht mit CS₂) gereinigt waren und direkt zur Analyse verwendet wurden, so kann man vermuten, daß die gefundenen Mittelwerte für S und für $100 - (\text{Th} + \text{S})$, als Sauerstoff betrachtet, etwas hoch ausgefallen sind. Hiernach bildet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei Rotglut auf dem Abdampfrückstand von einer Thoriumchloridlösung mit Chlorammonium das Oxysulfid ThOS.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumthoriumchlorid. Überschüssiges Chlorkalium wurde mit salzsaurer Thoriumchloridlösung zur Trockne verdampft, der Rückstand nachigem Überleiten von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff¹ zunächst in niedriger Temperatur im gleichen Gasstrom von den letzten Spuren Wasser befreit und fernerhin bei Rotglut mit Schwefelwasserstoff ebenso wie oben das Ammoniumthoriumchlorid erhitzt. Man war hierbei jedoch genötigt, das Reaktionsprodukt vor der

¹ Der Schwefelwasserstoff wurde auch bei diesen Versuchen zur Reinigung durch mehrere Flaschen mit Chromochlorid geleitet.

Analyse noch mit Wasser, Alkóhol, Schwefelkohlenstoff zu behandeln, um es frei von Alkalisalz und von überschüssigem Schwefel zur Analyse zu bringen.

Die erhaltenen Produkte waren hellbraun, enthielten kein Chlor und kein Kalium, lösten sich allmählich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser. Die Analysen wurden teils durch Glóhen der Substanz im Sauerstoffstrom, teils nach Lösen der Produkte in konzentrierter Salpetersäure ausgeführt. Die Resultate derselben wiesen so groÙe Differenzen untereinander auf, daÙ sie nicht durch Schwierigkeiten der Analyse allein veranlaÙt sein konnten, sondern auf ungleichartige Zusammensetzung der einzelnen Produkte hinwiesen. Die Schwierigkeit speziell auf diesem Wege einheitliches Sulfid zu erhalten, geht aus folgenden Zahlen hervor. In gesondert dargestellten Präparaten, welche nach zuletzt geschildertem Verfahren unter möglichst gleichen äusseren Bedingungen gewonnen waren, wurden in 100 Teilen gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	Für ThOS berechnet
Th	82.37	82.18	83.66	84.42	85.14	83.5	82.9
S	13.49	12.46	12.72	8.88	8.84	11.3	11.4
O (Differenz)	4.14	5.36	3.62	6.70	6.02	5.2	5.7

Die ungefähre Übereinstimmung des Mittels obiger Analysen mit den für ThOS berechneten Werten dürfen wir also nicht ohne weiteres als sicheren Beweis für die Bildung von ThOS ansehen. Immerhin ist auch bei dieser Reaktion die Entstehung desselben Oxysulfides wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniumthoriumchlorid, sowie von Schwefelkohlenstoff auf Thoriumoxyd sehr wahrscheinlich. — DaÙ aus ThO_2 und CS_2 sich ein Oxysulfid bildet, ist verständlich. DaÙ jedoch durch Reaktion von trockenem und luftfreiem Schwefelwasserstoff, der durch mehrere Flaschen Chromchlorid gegangen war und den Apparat vor Beginn der Reaktion viele Stunden passiert hatte, auf ein vollkommen wasserfreies Alkali-thoriumchlorid auf trockenem Wege¹ ein ThOS entsteht, erschien befremdlich.

Es wurde deshalb untersucht, ob sich, wie bisher angenommen, beim Eindampfen von Thoriumchlorid mit Chlorkalium bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure in der That ein Kaliumthoriumchlorid bildet. Die in einem späteren Hefte mitgeteilten Versuche er-

¹ Das Reaktionsprodukt von Ammoniumthoriumchlorid und Schwefelwasserstoff wurde vor der Analyse nicht mit Wasser in Berührung gebracht.

gaben, daß hierbei ein Alkalithoriumoxychlorid entsteht, daß sich das Thorium mehr als vermutet an das Zirkonium anlehnt und daß bei obigen Versuchen zur Darstellung von Thoriumsulfiden ein Oxychlorid als Ausgangspunkt gedient hatte, wodurch die Entstehung eines ThOS auch in diesen Fällen erklärlich wird.

Durch Behandlung des ThOS bei Rot- oder bei Weißglut mittels Wasserstoff ein Thoriumoxydul ThO zu erhalten, gelang nicht.

Beim Glühen obiger Oxysulfide im Sauerstoffstrom nahm das Gewicht der Produkte unter Bildung von Thorerde stets ab. Läge ein Thoriummonosulfid ThS vor, so müßte das Gewicht bei Überführung in ThO₂ unverändert geblieben sein:

2.4150 g der oben dargestellten Thoriumoxysulfide ergaben			
beim Glühen im O-Strome	2.2585 g	ThO ₂
2.4150 g ThOS hätten ergeben müssen	2.2411 g	„
2.4150 g ThS ₂	„ „ „	2.1534 g	„
2.4150 g ThS	„ „ „	2.4145 g	„

Es verhalten sich die oben erhaltenen Produkte also auch in dieser Hinsicht wie ein ThOS, wobei immerhin nicht zu übersehen ist, daß ein Gemenge von 50% ThO₂ und 50% ThS₂ bei diesem Versuch die gleichen Resultate hätte ergeben müssen. Daß ein derartiges Gemenge von Thorerde und Thoriumdisulfid vorliegt, ist weniger wahrscheinlich als die Bildung des Oxysulfides ThOS, denn, abgesehen davon, daß es weder auf mechanischem noch chemischem Wege gelang, aus den Reaktionsprodukten ThS₂ oder ThO₂ zu isolieren, so ist nicht einsehbar, weshalb bei den Darstellungen auf verschiedenen Wegen die Umwandlung von ThO₂ in ThS₂ plötzlich bei ca. 50% stehen blieb und nicht bei Fortsetzung der Operationen ständig immer noch um geringe Größen weiter fortschritt. Ein gewisser Punkt der Gewichtskonstanz wurde auch bei weiterem stundenlangen Behandeln der Reaktionsprodukte mit Schwefelkohlenstoff, der mit Schwefelwasserstoff in der Hitze nicht überschritten und die Produkte hatten dann die durchschnittliche Zusammensetzung ThOS; zum Teil waren dieselben sogar direkt aus Oxychloridverbindungen gewonnen. Es ist somit die Annahme der Entstehung eines ThOS vorzuziehen und vor allem ist festgestellt, daß die Reaktionsprodukte von Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff auf Thorerde oder Thoriumoxychloride nicht die von CHYDENIUS und anderen angenommenen Verbindungen ThS₂, bzw. Th₃O₄S₂ sind.

Hellbraune Thoriumsulfide von der Zusammensetzung eines ThOS wurden schließlich auch in folgender Weise erhalten: Salz-

saure Thoriumchloridlösung wurde bei Gegenwart von Salzsäure zur Trockne eingedampft und der Rückstand, welcher, wie aus einer folgenden Untersuchung ersichtlich ist, aus Thoriumoxychlorid ThOCl_2 besteht, in verschiedenen Schiffchen in ein Rohr gebracht und über Nacht luftfreier Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Dann wurde ganz schwach im gleichen Strome erwärmt, wobei sich die Masse stark aufblähte, und hierauf zur Rotglut erhitzt. Diese Behandlung im Schwefelwasserstoffstrom wurde fortgesetzt, bis in einer Vorlage, welche stündlich mit chlorfreier Natronlauge frisch gefüllt wurde und durch welche die austretenden Gase gingen, kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dieser Punkt war nach weiteren 9 Stunden erreicht. Das gebildete Sulfid war hellbraun, zu einer schwammigen Masse aufgebläht, welche beim Anstoß zu einem krystallinen Pulver zerfiel. Die Produkte lösten sich in Salpetersäure, sowie in Königswasser, so daß die Analysen nach Lösen der Körper in Säure ausgeführt werden konnten.

- 1) Angew. Subst. = 0.1402 g. Gef.: 0.1340 g ThO_2 = 0.1178 g Th
 „ 0.1054 g BaSO_4 = 0.0145 g S
 2) „ „ = 0.1073 g. „ 0.1015 g ThO_2 = 0.0892 g Th
 „ 0.0727 g BaSO_4 = 0.0100 g S
 3) „ „ = 0.1138 g. „ 0.0814 g BaSO_4 = 0.0011 g S
 4) „ „ = 0.1586 g. „ 0.1284 g BaSO_4 = 0.0176 g S

Analysen durch Glühen der Substanzen im Sauerstoffstrom:

- 5) Angew. Subst. = 0.0745 g. Gef.: 0.0702 g ThO_2 = 0.0617 g Th
 „ 0.0557 g BaSO_4 = 0.0077 g S
 6) „ „ = 0.0906 g. „ 0.0856 g ThO_2 = 0.0752 g Th
 „ 0.0652 g BaSO_4 = 0.0090 g S

In 100 Teilen des Sulfides wurden gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Für ThOS berechnet
Th	84.0	83.1	—	—	82.8	83.0	83.2	82.9
S	10.3	9.3	9.8	11.1	10.3	9.9	10.1	11.4

Die Mittelwerte auch dieser Analysen stimmen besser auf die Formel ThOS als auf diejenigen anderer Thoriumsulfide und die Differenzen der gefundenen Werte untereinander, sowie die Abweichungen des Mittels vom theoretischen Wert sind verständlich, wenn man berücksichtigt, daß wegen der Kostbarkeit des Materiales nach obigen Daten bei den meisten Analysen nur Gewichtsmengen von Centigrammen Substanz zur Wägung gebracht werden konnten.

Meinen früheren Privatassistenten Herrn Dr. C. WISCHN, sowie Herrn E. THIELE bin ich zu bestem Danke für ihre wertvolle Unterstützung bei Ausführung obiger Versuche verpflichtet.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Eingegangen bei der Redaktion am 1. Februar 1894.

Über die chemische Zusammensetzung des Axinites von Bourg d'Oisans in der Dauphiné.

Von

P. JANNASCH und JAMES LOCKE.

Im Anschluß an eine Reihe vor einiger Zeit publizierter Turmalinanalysen¹ haben wir jetzt zwei genaue Analysen des Axinites von der Dauphiné ausgeführt, um damit einen weiteren Beitrag zur weiteren Erkenntnis der Konstitution der Silikat-Borate zu liefern. Unser Hauptaugenmerk richteten wir auf eine möglichst sorgfältige und sichere Bestimmung des Wasser-, Borsäure-, Eisenoxydul- und Mangangehaltes nach praktisch erprobten Methoden, und in zweiter Linie suchten wir den zwar geringen, jedoch niemals fehlenden Kaligehalt mit zweifelloser Bestimmtheit zu ermitteln.

Das Material zu den obigen Analysen von Bourg d'Oisans (Dauphiné) stammend, verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Professor LIEBISCH in Göttingen, der selbiges auch mineralogisch gutachtete. Die Farbe der untersuchten schönen und völlig reinen Krystalle war mehr hell als dunkelamethystfarben und deren feines Pulver rein weiß. Das gröbliche Pulver schmilzt in einem kleinen dünnwandigen Platintiegel sehr leicht, schon bei Anwendung der gewöhnlichen hohen Gasflamme; die erhaltene Schmelze ist dunkelbraun und matt, in dünnen Schichten aber durchsichtig. Bei Anwendung der Gebläsespitzflamme tritt eine Aufblähung der Masse ein. Die Axiniteschmelze ist vollständig löslich in konzentrierter Salzsäure.

Für die Analyse wurde das Mineral aufgeschlossen einmal mit einem Gemisch von Flußsäure und Schwefelsäure, sodann im geschmolzenen Zustande nur mit starker Salzsäure und drittens zum Zweck der einen Kieselsäurebestimmung und einer besonderen Manganganwägung durch calcinierte Soda.

Bei der Silikataufschliessung mit Flußsäure rühren wir das feine Pulver mit etwa 50 ccm Wasser in einer mittelgroßen Platinschale an, fügen 50—60 Tropfen (5 ccm) konzentrierte Schwefelsäure hinzu, darauf die nötige Menge (40—50 ccm) chemisch reine flüchtige Flußsäure, dampfen auf dem Wasserbade ein, jagen den

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 216.

Überschuß an Schwefelsäure auf dem Luftbade¹ fort und nehmen den Rückstand mit Wasser und reichlich viel konzentrierter Salzsäure auf (15—20 ccm Salzsäure, 150 ccm Gesamtflüssigkeit und längeres Erwärmen auf dem Wasserbade). Diese Lösung wird nach vollständiger Oxydation des Eisens durch Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure und Kochen im Becherglase in der Siedhitze mit einem mäßigen Überschuß² von Ammoniak gefällt, der Niederschlag sofort filtriert und auf dem Filter 5—6 Mal gewaschen, wieder in überschüssiger Salzsäure gelöst und nochmals genau wie vorher gefällt, wodurch alles Mangan bis auf Spuren in die Lösung gelangt (cf. die speziellen Angaben hierüber weiter unten bei den analytischen Zahlen). Die Magnesia wird durch die gleichzeitige Gegenwart von viel Eisen unter den hier obwaltenden Mischungsverhältnissen nicht hartnäckig von den Sesquioxyden zurückgehalten,³ sondern befindet sich vollständig gelöst. In dem mit Essigsäure schwach angesäuerten und entsprechend eingengten Filtrate von Eisen und Aluminium wird der Kalk durch alkalifreies Ammonoxalat ausgeschieden, nach dem Sammeln nochmals gelöst und von Neuem gefällt, worauf man die gesamte Flüssigkeit in einer großen Platinschale eintrocknet (zum Schluß unter ununterbrochenem Rühren), danach zunächst auf einem offenen Luftbade etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang vorerhitzt und nun erst mit freier Flamme die Ammonsalze vorsichtig verjagt. Der Trockenrückstand wird in höchstens 20—25 ccm Wasser gelöst unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure, in ein Becherglas gespült und jetzt die kochende Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure mit einer gleichfalls kochenden Lösung von Bleiacetat gefällt und der Niederschlag wie üblich weiter behandelt. Das alkoholische Filtrat vom Bleisulfat verdampft man in einem geräumigen Becherglase bis zur Verjagung des meisten Alkohols und fällt sodann aus der kochend heißen Lösung den vorhandenen geringen Überschuß an Bleisalz durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom, bis sich das gebildete Bleisulfid vollkommen abgesetzt hat, worauf man filtriert, heiß auswäscht und die Flüssigkeit in einer Berliner Schale unter Zufügung von 5—7 ccm konzentrierter Salzsäure eintrocknet. Der Rest kommt dann gelöst in eine kleine Platinschale, oder Berliner Porzellan-

¹ Am saubersten für quantitative Zwecke sind aus dünnem Nickelblech geformte Becher (cf. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1497).

² *Jahrb. Mineral.* (1888) 1, 196.

³ *Jahrb. Mineral.* (1888) 1, 83.

hale, um darin die Magnesia mittelst Quecksilberoxyds abzuheiden. Bei irgendwie reichlicheren Mengen von Magnesia (über 1 %) muß die Quecksilberoxydbehandlung zweimal vorgenommen werden. Die Trennung von Kali und Natron kann nun in der bekannten Weise durch Platinchlorid erfolgen; man vergesse hier nicht, die beiden Alkalien vorerst noch einmal mit etwas freier Salzsäure zur Trockne zu bringen. Fürs Erste ist bei diesem Gange der Analyse für die Manganbestimmung zu bemerken, daß zunächst geringe Mengen dieses Metalles mit dem Kalk vereint fallen; man muß deshalb den im Platintiegel geglühten Ätzkalk in verdünnter Essigsäure (1:4) lösen, wobei die größere Menge des beigemengten Manganoxyds ungelöst zurückbleibt; aus der essigsauren, auf ca. 100 ccm verdünnten Kalklösung werden am Ende die letzten in die Lösung übergegangenen Manganspuren mit Bromwasser bei Wasserbadwärme ausgeschieden. Das zweitens bei dem Quecksilberoxydverfahren erhaltende Gemisch von Manganoxyd und Magnesia löst man in Salzsäure (Porzellanschale nehmen), trocknet ein, nimmt wieder in Wasser und wenig verdünnter Salzsäure auf, filtriert event. von Kieselsäure-Verunreinigung ab, neutralisiert das warme Filtrat mit Natriumkarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, säuert mit verdünnter Essigsäure¹ deutlich an und fällt endlich das Mangan mit Brom.² Im Manganfiltrate wird das Magnesium mit Dinatriumphosphat gefällt. Bei dem Magnesium ist die Hauptmenge des Mangans; nur ganz geringe Mengen desselben zeigen sich, wenn Eisen und Aluminium bloß zweimal mit Ammoniak gefällt wurden (früher), auch noch bei den letzteren; trennt man nun diese durch eine Natronschmelze im Silbertiegel, so werden die noch vorhandenen Manganspuren vollständig³ zu mangansaurem Natron oxydiert und

¹ Wobei geringe Fällungen von unlöslichem basischen Aluminium-Eisenacetat auftreten können, von denen man abfiltriert.

² Anstatt das Mangan in der eben beschriebenen Weise an zwei Stellen (bei dem Kalk und der Magnesia) zu isolieren und zu bestimmen, würde es vielfacher und rationeller sein, dasselbe direkt in dem ammoniakalischen Aluminium-Eisenfiltrat durch Wasserstoffwasserxyd auszuschcheiden. Zur Einführung des Verfahrens in die Silikatanalyse habe ich diese spezielle Fällung bei gleichzeitiger Gegenwart von Kalk- und Magnesiasalzen von Herrn V. Wasocz studieren lassen und hoffe eine baldige Mitteilung hierüber machen zu können. Die Ausfällung des Mangans mit Schwefelammonium ist nicht nur bequem, sondern auch für den Verlauf des analytischen Ganges mit mancherlei Fehlerquellen behaftet und daher keinesfalls empfehlenswert. J.

³ Das gewogene Gesamteisenoxyd wurde stets wieder gelöst und zur Kon-

befinden sich so in der alkalischen Thonerdelösung. Erwärmt man die letztere in einer geräumigen Porzellanhenkelschale einige Zeit auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Alkohol, so scheidet sich das Mangan wieder vollständig ab und kann gesammelt werden. Diese Abscheidung erfolgt auch für sich durch die bloße reduzierende Wirkung der in der natronalkalischen Flüssigkeit stets suspendiert vorhandenen Filtrierpapierflöckchen.¹ Sämtliche bei dem Kalk, der Magnesia und den Sesquioxyden isolierten Manganmengen müssen noch einmal in gemeinschaftlicher essigsaurer Lösung durch Brom, oder durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung gefällt und vereint gewogen werden.

In einem dritten Falle wurde von uns der Mangangehalt des Axinit durch das Baryumkarbonatverfahren bestimmt. Wir benutzten hierzu das salzsaure Filtrat der besonderen Kieselsäurebestimmung für die Analyse II.² Diese Flüssigkeit dampften wir zunächst in einer Platinschale zur Entfernung der Salzsäure ein, lösten von neuem, neutralisierten die nur schwach saure, kalte Lösung beinahe mit Soda, fügten überschüssiges reines Baryumkarbonat hinzu und ließen das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur (18—20°) stehen unter öfterem Umschütteln. Man hüte sich vor dem Zusatz einer zu großen Menge des Baryumkarbonats, um die Niederschlagsmenge nicht ohne Not zu vermehren, da sich das entstehende Hydroxydgemisch nur äußerst schwierig auswaschen läßt (unter Umständen muß 35—40mal gewaschen werden). Selbstverständlich darf bei dieser Art der Trennung keine Schwefelsäure vorhanden sein, da sonst das Mangan mitfällt. Die erhaltenen Filtrate werden mit Essigsäure angesäuert, entsprechend konzentriert und am Ende mit Brom gefällt. Der Manganniederschlag wurde in Salzsäure wieder gelöst und in essigsaurer Lösung nochmals mit Brom ge-

trolle mit Kaliumpermanganat titriert. Wir haben aber niemals Differenzen gehabt, die auf einen geringen Mangangehalt des Eisens hingedeutet hätten.

¹ Unter Umständen können Spuren des durch die Natronschmelze fein zerteilten Eisenoxys mit durch das Filter gehen; man verhindert dieses aber sehr wirksam durch Auswaschung des Präparates mit sehr verdünnter Natronlauge (2%). Das thonerdefreie Eisenoxyd wird wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung von Verunreinigungen an Silberverbindungen abfiltriert und am Ende aus kochender Lösung mit einem größeren Überschuß von Ammoniak gefällt, um vorhandenes Chlorsilber sicher in Lösung zu halten.

² Beim Verdampfen mit Flußsäure und Schwefelsäure hinterließ diese Kieselsäure nur einen Rückstand von 0.0020 g Thonerde. Titansäure war nicht vorhanden; auch später bei Eisen und Thonerde fand sich keine Spur davon.

fällt. Die zweimalige Fällung des Mangans mit Brom ist absolut notwendig, da der erste Niederschlag stark barythaltig ist und auch Kalk einschließen kann. Beim Auswaschen des mit Brom ausgeschiedenen Manganhyperoxydhydrats beobachtet man am Schluß häufig ein trübes Durchlaufen; diese Filtrattrübungen lassen sich durch Anwendung einer 10⁰/₀igen Ammonnitratlösung als Waschflüssigkeit leicht verhindern, oder man dampft die getrübten Filtrate etwas ein und erwärmt dann unter Bromzusatz so lange, bis sich die Teilchen vollkommen ablagern, worauf man dieselben für sich auf einem kleinen Extrafilterchen sammelt.

Zur Ausführung der Axinitanalyse durch einfaches Glühen des gröblichen Pulvers in einem Platintiegel und Lösung der erhaltenen Schmelze in Salzsäure verfährt man genau so, wie es früher der eine von uns für den Vesuvian und Kalk-Thonerdegranat des Näheren beschrieben.¹ Die Lösung der Axiniteschmelze in entsprechend konzentriert zu nehmender Salzsäure (1:1) erfolgt ziemlich rasch und leicht. Die in einer Platinschale befindliche Hauptmenge der Schmelze muß fleißig mit dem Spatel gerührt werden. Die Lösung des Restes im bedeckt zu haltenden Platintiegel überläßt man bei Wasserbadhitze ruhig sich selbst; auch ist ein zeitweiliges Bedeckthalten der Platinschale anzuraten; ab und zu hat man das der Schmelze anhaftende Kieselsäurehydrat durch Drücken oder Stoßen zu entfernen. Die Hauptmasse der Kieselsäure findet sich gelöst, so daß die Flüssigkeit beim Eindampfen sehr bald zu einer Gelatine erstarrt. Dieses Verfahren der Axinitaufschließung ist offenbar das beste, sowohl im Interesse der erheblichen Vereinfachung der Analyse, wie zu Gunsten der größeren Genauigkeit der Resultate. Zur Axinit-Sodaschmelze ist der Vollständigkeit wegen an dieser Stelle nur zu bemerken, daß sich dieselbe rasch und fast ganz bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure auflöst. Da hierbei ein deutlicher Chlorgeruch auftritt, so darf diese Operation nicht in einer Platinschale, sondern in einer Porzellanschale vorgenommen werden; später giebt man den Inhalt der letzteren wieder in die Platinschale zurück.

Die Bestimmung der Borsäure geschah nach dem von BODEWIG verbesserten MARIGNACSchen Verfahren.² Da bei dieser Bestimmung die Beobachtung einer Menge von Vorsichtsmaßregeln eine nicht

¹ *Jahrb. Mineral.* (1883) 2, 123.

² GROTHS *Zeitschr. Krystallogr.* (1883) 8, 211, und *Jahrb. Mineral.* (1884) 2, 14.

unbedeutende Rolle spielt, so liefern wir hier eine genauere Beschreibung der von uns angewandten Art ihrer Ausführung. Etwas über 1 g Substanz wurde mit der 6fachen Menge an reinem calcinierten Kaliumkarbonat geschmolzen, zunächst über der gewöhnlichen Gasflamme (unvollkommene Schmelze) und dann kürzere Zeit vor dem Gebläse, wobei erst eine lebhafte Reaktion vor sich geht. Man läßt die Schmelze sich rasch abkühlen (Hineinhalten des noch glühenden Tiegels in kaltes Wasser), da sie sich sonst schlecht vom Platin ablöst, behandelt sie mit heißem Wasser (Platinschale), bis sie vollkommen zu Pulver zerfallen ist (Zerdrückung mit Glasstabpistill), und digeriert die Masse unter Zusatz von Fließpapierschnitzeln (quantitativen Filtern entnommen) so lange, bis sich alle Mangansäure vollkommen zu unlöslichem Manganoxyd reduziert hat, die Flüssigkeit also entfärbt erscheint, damit später das Magnesiumborat nicht etwa manganhaltig wird. Methylalkohol zur Reduktion des Kaliummanganats zu benutzen, fanden wir bedenklich gegenüber einer event. Entstehung von flüchtigem Borsäure-Methyläther. Jetzt wird abfiltriert und mit kochendem Wasser anhaltend ausgewaschen, um sicher alle Borsäure in Lösung zu bekommen. Den unlöslichen Rückstand löst man probeweise in Salzsäure, um sich von der vollständig erfolgten Aufschließung der Substanz zu überzeugen und die salzsaure Lösung zu einer Probe auf Vorhandensein von Borsäure (mit Kurcumapapier) zu unterziehen.

Zum alkalischen Borsäurefiltrat fügt man jetzt 5—6 g reinen Salmiak ($\frac{4}{5}$ des angewandten Kaliumkarbonats) und 5—10 ccm konzentriertes Ammoniak und verdampft entsprechend, worauf man von der abgeschiedenen Kieselsäure und Thonerde abfiltriert. Ist das Filtrat nicht absolut klar, so konzentriert man von neuem unter Ammoniakalischhalten und filtriert zu passender Zeit von einigen Flocken Niederschlag ab. Zu dem letzteren Filtrat kommt nun das zur Überführung in Magnesiumborat erforderliche Magnesiumsalz (die 14fache Menge des mutmaßlichen Borsäuregehaltes = $0.85 - 1 \text{ g MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$), worauf konzentriertes Ammoniak zugesetzt und zur vollkommenen Trockne gebracht wird, am Schluß unter stetem Rühren mit einem Platinspatel. Den Trockenrückstand erhitzt man anfänglich einige Zeit auf einem offenen Luftbade und zum Schluß erst mit freier Flamme zur Verjagung der Ammonsalze. Zu beachten ist bei den vorbeschriebenen Manipulationen vor allem, daß bei dem Verdampfen die Flüssigkeit stets deutlich ammoniakalisch bleibt und niemals eine saure Beschaffenheit an-

nimmt (Dissoziation des Ammoniumchlorids), weil damit sofort Borsäureverluste Hand in Hand gehen; ferner beachte man auch, daß nach dem Fortglühen der Ammonsalze bei möglichst klein zu wählender Flamme noch eine geraume Zeit ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) mit voller Flamme geglüht wird, um dadurch die Borsäure recht vollständig in das unlösliche Magnesiumborat überzuführen. Den so geglühten Rückstand extrahiert man mit heißem Wasser, filtriert ab und wäscht den unlöslichen Teil auf einem kleinen Filter gut damit aus. Das Filtrat hiervon muß noch einer Magnesiumbehandlung mit 0.5—0.75 g krystallisiertem Chlorid) unterzogen werden unter erneutem Zusatz von 1.5—2 g Salmiak, Verdampfung der deutlich ammoniakalischen Flüssigkeit u. s. f. Die beiden das Magnesiumborat enthaltenden Filter werden im gewogenen Platintiegel verascht und die Präparate mit einem Glasstäbchen innig gemischt, mit Wasser durchtränkt, von neuem getrocknet und geglüht bis zur Gewichtskonstanz.¹ Von dem erhaltenen Magnesiumborat muß eine Bestimmung der darin befindlichen Magnesia und der als Beimengung vorhandenen Kieselsäure, sowie eine Probe auf Chlorgehalt gemacht werden. Zu der letzteren nimmt man nicht mehr als höchstens 0.05 g, um damit nach längerem Stehenlassen mit starker Salpetersäure, Verdünnung, Filtration etc. die Prüfung mit Silberlösung anzustellen. Handelt es sich nicht bloß um Spuren von Chlor (opalisierende Trübungen), so muß das ausgefallene Chlorsilber gewogen und in Rechnung gebracht werden. Die im Platintiegel verbliebene Hauptmenge an Magnesiumborat wird zurückgewogen und in einer Platinschale wiederholt mit Salzsäure eingedampft zur möglichsten Entfernung der Borsäure. Schließlich trocknet man die krümlig gerührte Masse bei 108° , durchfeuchtet sie mit starker Salzsäure, verdünnt, erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade, filtriert und wägt den ungelöst gebliebenen Teil. Derselbe besteht aber nicht bloß, wie uns eine besondere Untersuchung auf Grund des metallgrauen Aussehens der Verbindung lehrte, aus Kieselsäure, sondern auch aus metallischem Platin.²

Die erhaltene salzsaure Magnesiumlösung fällt man unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln mit Natriumphosphat. Wir raten, sich hierzu nur des gewöhnlichen Binatriumphosphates ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) zu bedienen und nicht das neuerdings empfohlene sogen-

¹ Man achte hier auf einen Beschlag am Platintiegeldeckel (Kaliumchlorid!).

² Cf. hierüber eine spezielle Zahlenangabe bei Analyse II.

nannte Phosphorsalz ($\text{Na.NH}_4.\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) zu nehmen. Wir haben gerade mit letzterem Doppelsalze schlechte Erfahrungen gemacht, denn diese Fällung gab meist viel zu hohe Zahlen und erst die Wiederlösung des Niederschlages in Salzsäure und dessen nochmalige Ausscheidung mit Ammoniak unter Zusatz von nur ein paar Tropfen Phosphorsalzlösung lieferte konstante Werte. Es scheint also das Ammonium-Natrium-Phosphat in etwas größerem Überschuss vorhanden unter Bildung komplizierterer Doppelverbindungen teilweise von dem Magnesiumniederschlage mitgerissen zu werden.¹ Ein solches Gemisch zeigt dann beim Glühen im Platintiegel die Eigenschaften des Schmelzens. Die im obigen ausführlich beschriebene Methode der Borsäurebestimmung ist zwar umständlich, liefert aber völlig zuverlässige, konstante Resultate und lohnt somit wenigstens den damit verbundenen großen Zeitaufwand.

Mit der vor einiger Zeit von GOOCH vorgeschlagenen Bestimmung der Borsäure durch Isolieren derselben als Borsäure-Methyläther² haben wir noch keine besonderen Versuche angestellt, gedenken aber diese Methode bei weiteren Axinitanalysen ebenfalls genauer für unseren Zweck zu studieren.

Die Ermittlung des Eisenoxydulgehaltes wurde einmal nach der Methode von MITSCHERLICH durch Aufschließen des sehr feinen Pulvers im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Schwefelsäure (4 Teile : 1 Teil H_2O) und das andere Mal durch das Verfahren von PEBAL-DOELTER (Aufschließung mit Schwefelsäure-Flußsäure in einer Kohlensäureatmosphäre)³ bestimmt. Die letztere Methode giebt sehr genaue Resultate und ist, besonders in der Gesteinanalyse, einer weit allgemeineren Anwendung fähig als die von MITSCHERLICH gegebene Vorschrift, da nach anderweitigen Erfahrungen die konzentrierte Schwefelsäure unter Druck nicht immer vollkommen aufschließend auf gewisse Silikate einzuwirken scheint.⁴ Bei der Aufschließung der Silikate nach PEBAL-DOELTER sehe man besonders darauf, das Material recht fein gepulvert anzuwenden, den dazu er-

¹ Es ist nicht ausgeschlossen, daß zu diesem Verhalten etwa noch vorhandene Borsäure mit beiträgt, und wollen wir bei späteren Analysen darauf achten.

² *Chem. News* 55, 7.

³ TSCHERMAKS *mineralog. und petrogr. Mitteil.* Jahrg. 1877, 281 und daselbst 1880, 100.

⁴ Cf. J. FRANCIS WILLIAMS, *Jahrb. Mineral.* 1877, V. Beilage - Band, Seite 405.

forderlichen Platintiegel nicht zu klein zu nehmen und später zur Verjagung der überschüssigen Flusssäure nicht länger, als unbedingt nötig, zu erhitzen, um die Bildung eines in verdünnter Schwefelsäure ganz unlöslichen, in schönen Blättern sich ausscheidenden Doppelsulfates von Aluminium und Eisenoxydul zu verhindern. Es muß bei dem Eintragen des erkalteten Tiegelinhaltes in eine grössere Menge Wasser fast vollständige Lösung eintreten als Zeichen eines normalen Verlaufes des chemischen Vorganges.

Die Ermittlung des Wassergehaltes geschah nach der von dem einen von uns herrührenden direkten Bestimmungsmethode, nämlich durch Schmelzen des feinen Pulvers mit Bleichromat in einem kurzen Verbrennungsröhr und Auffangung des freiwerdenden Wassers in einem gewogenen Chlorcalciumröhr.¹ Bei gewissenhafter und geschickter Beobachtung aller in der citierten Abhandlung aufgeführten Einzelheiten liefert dieses Verfahren vollständig genaue Resultate.

Analytische Resultate.

I. Analyse. Lösung der Axinitischmelze in Salzsäure. — 1.1302 g Substanz gaben = 0.4846 g SiO_2 (42.88%); 0.2064 Al_2O_3 (18.26%); 0.0966 Gesamteisenoxyd; 0.0135 Mn_2O_4 ² = 0.0126 MnO (1.11%); 0.2251 CaO (19.92%); 0.0688 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.0248 MgO; 0.0060 K_2PtCl_6 = 0.0014 KCl = 0.00088 K_2O (0.08%) und 0.0084 Na_2SO_4 = 0.0037 Na_2O (0.32%).

Eisenoxydulbestimmung nach PEBAL-DOELTER. — 0.6524 g brauchten in Sulfatlösung = 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung = 0.0364 g Fe = 0.0468 FeO = 0.0520 Fe_2O_3 = 7.17% FeO. Die letztere Menge Fe_2O_3 auf 1.1302 g Substanzmenge berechnet, entspricht = 0.0901 g Fe_2O_3 , folglich 0.0966 g Gesamteisenoxyd — 0.0901 = 0.0065 g Fe_2O_3 (0.58%) im Axinit.

Wasserbestimmung nach der Bleichromatmethode. — 0.9090 g lieferten = 0.0198 g H_2O = 2.18%.

Glühverlust. — 0.6964 g verloren bei kleiner Flamme = 0.0062 g (0.89%), bei voller Flamme = 0.0064 g = 0.92% und vor dem Gebläse = 0.0094 g = 1.35%.

Borsäurebestimmung. — 1.1182 g gaben 0.5116 Magnesiumborat inklusive SiO_2 und Pt; davon wurden 0.0426 g auf Cl geprüft (dieselben enthielten nur unwägbare Spuren); der Rest von 0.4609 Magnesiumborat gab bei der Analyse 0.0469 g SiO_2 + Pt = 0.0512 g für die Gesamtmenge und ferner 1.0013 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.3608 MgO = 0.3936 g für das Ganze; 0.5116 — 0.4448 (0.3936 + 0.0512) = 0.0668 g Borsäuredifferenz = 5.97%.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 221 und Mittheilungen der Grossh. Badischen Geologischen Landesanstalt 2, 252.

² Bei dem Ätzkalk befanden sich 0.0042, bei der Magnesia = 0.0088 und bei Eisen und Aluminium = 0.0010 g Mn_2O_4 .

nannte Phosphorsalz ($\text{Na.NH}_4.\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) zu nehmen. Wir haben gerade mit letzterem Doppelsalze schlechte Erfahrungen gemacht, denn diese Fällung gab meist viel zu hohe Zahlen und erst die Wiederlösung des Niederschlages in Salzsäure und dessen nochmalige Ausscheidung mit Ammoniak unter Zusatz von nur ein paar Tropfen Phosphorsalzlösung lieferte konstante Werte. Es scheint also das Ammonium-Natrium-Phosphat in etwas größerem Überschufs vorhanden unter Bildung komplizierterer Doppelverbindungen teilweise von dem Magnesiumniederschlage mitgerissen zu werden.¹ Ein solches Gemisch zeigt dann beim Glühen im Platintiegel die Eigenschaften des Schmelzens. Die im obigen ausführlich beschriebene Methode der Borsäurebestimmung ist zwar umständlich, liefert aber völlig zuverlässige, konstante Resultate und lohnt somit wenigstens den damit verbundenen großen Zeitaufwand.

Mit der vor einiger Zeit von GOOCH vorgeschlagenen Bestimmung der Borsäure durch Isolieren derselben als Borsäure-Methyläther² haben wir noch keine besonderen Versuche angestellt, gedenken aber diese Methode bei weiteren Axinitanalysen ebenfalls genauer für unseren Zweck zu studieren.

Die Ermittlung des Eisenoxydulgehaltes wurde einmal nach der Methode von MITSCHERLICH durch Aufschließen des sehr feinen Pulvers im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Schwefelsäure (4 Teile : 1 Teil H_2O) und das andere Mal durch das Verfahren von PEBAL-DOELTER (Aufschließung mit Schwefelsäure-Flusssäure in einer Kohlensäureatmosphäre)³ bestimmt. Die letztere Methode giebt sehr genaue Resultate und ist, besonders in der Gesteinanalyse, einer weit allgemeineren Anwendung fähig als die von MITSCHERLICH gegebene Vorschrift, da nach anderweitigen Erfahrungen die konzentrierte Schwefelsäure unter Druck nicht immer vollkommen aufschließend auf gewisse Silikate einzuwirken scheint.⁴ Bei der Aufschließung der Silikate nach PEBAL-DOELTER sehe man besonders darauf, das Material recht fein gepulvert anzuwenden, den dazu er-

¹ Es ist nicht ausgeschlossen, daß zu diesem Verhalten etwa noch vorhandene Borsäure mit beiträgt, und wollen wir bei späteren Analysen darauf achten.

² *Chem. News* 55, 7.

³ TSCHERMAKS *mineralog. und petrogr. Mitteil.* Jahrg. 1877, 281 und daselbst 1880, 100.

⁴ Cf. J. FRANCIS WILLIAMS, *Jahrb. Mineral.* 1877, V. Beilage - Band, Seite 405.

forderlichen Platintiegel nicht zu klein zu nehmen und später zur Verjagung der überschüssigen Flusssäure nicht länger, als unbedingt nötig, zu erhitzen, um die Bildung eines in verdünnter Schwefelsäure ganz unlöslichen, in schönen Blättern sich ausscheidenden Doppelsulfates von Aluminium und Eisenoxydul zu verhindern. Es muß bei dem Eintragen des erkalteten Tiegelinhaltes in eine grössere Menge Wasser fast vollständige Lösung eintreten als Zeichen eines normalen Verlaufes des chemischen Vorganges.

Die Ermittlung des Wassergehaltes geschah nach der von dem einen von uns herrührenden direkten Bestimmungsmethode, nämlich durch Schmelzen des feinen Pulvers mit Bleichromat in einem kurzen Verbrennungsröhr und Auffangung des freiwerdenden Wassers in einem gewogenen Chlorcalciumröhr.¹ Bei gewissenhafter und geschickter Beobachtung aller in der citierten Abhandlung aufgeführten Einzelheiten liefert dieses Verfahren vollständig genaue Resultate.

Analytische Resultate.

I. Analyse. Lösung der Axiniteschmelze in Salzsäure. — 1.1302 g Substanz gaben = 0.4846 g SiO_2 (42.88%); 0.2064 Al_2O_3 (18.26%); 0.0966 Gesamteisenoxyd; 0.0135 Mn_2O_3 ² = 0.0126 MnO (1.11%); 0.2251 CaO (19.92%); 0.0688 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.0248 MgO; 0.0060 K_2PtCl_6 = 0.0014 KCl = 0.00088 K_2O (0.08%) und 0.0084 Na_2SO_4 = 0.0037 Na_2O (0.32%).

Eisenoxydulbestimmung nach PEBAL-DOELTER. — 0.6524 g brauchten in Sulfatlösung = 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung = 0.0364 g Fe = 0.0468 FeO = 0.0520 Fe_2O_3 = 7.17% FeO. Die letztere Menge Fe_2O_3 auf 1.1302 g Substanzmenge berechnet, entspricht = 0.0901 g Fe_2O_3 , folglich 0.0966 g Gesamteisenoxyd — 0.0901 = 0.0065 g Fe_2O_3 (0.58%) im Axinit.

Wasserbestimmung nach der Bleichromatmethode. — 0.9090 g lieferten = 0.0198 g H_2O = 2.18%.

Glühverlust. — 0.6964 g verloren bei kleiner Flamme = 0.0062 g (0.89%), bei voller Flamme = 0.0064 g = 0.92% und vor dem Gebläse = 0.0094 g = 1.35%.

Borsäurebestimmung. — 1.1182 g gaben 0.5116 Magnesiumborat inklusive SiO_2 und Pt; davon wurden 0.0426 g auf Cl geprüft (dieselben enthielten nur unwägbare Spuren); der Rest von 0.4609 Magnesiumborat gab bei der Analyse 0.0469 g SiO_2 + Pt = 0.0512 g für die Gesamtmenge und ferner 1.0013 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.3608 MgO = 0.3936 g für das Ganze; 0.5116 — 0.4448 (0.3936 + 0.0512) = 0.0668 g Borsäuredifferenz = 5.97%.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 221 und Mitteilungen der Grossh. Badischen Geologischen Landesanstalt 2, 252.

² Bei dem Ätzkalk befanden sich 0.0042, bei der Magnesia = 0.0088 und bei Eisen und Aluminium = 0.0010 g Mn_2O_3 .

	Analyse	Auf 100 berech- net			Äquivalente
SiO ₂	41.52	41.39	Si	19.3415	0.6908 = 0.6908 Si
B ₂ O ₃	4.62	4.61	B	1.4420	0.1323 = 0.1323 B
Al ₂ O ₃	17.90	17.84	Al	9.4623	0.3499
Fe ₂ O ₃	3.90	3.89	Fe ^{III}	2.7297	0.0487
FeO	4.02	4.01	Fe ^{II}	3.1368	0.0559
MnO	3.79	3.78	Mn	2.9272	0.0534
CaO	21.66	21.59	Ca	15.4217	0.3864
MgO	0.74	0.74	Mg	0.4440	0.0185
H ₂ O	2.16	2.15	H	0.2394	0.2394 = 0.2394 R ^I
	100.31	100.00	O	44.8715	2.8115 = 2.8115 O

Zur Berechnung seiner Formel nahm WHITFIELD an, daß das Bor und Aluminium nicht in gleicher Weise verbunden sind, und er fand, indem er das Boräquivalent als Einheit benutzte, die Verhältnisse:

$$\text{Si} : \text{Al} : \text{B} : \text{Ca}^{\text{FeMnMg}} : \text{H} = 5 : 3 : 1 : 4 : 2,$$

aus welchen Zahlen er auf die Formel:



schließt.

Dieser Zusammensetzung nach stellt der Axinit ein Orthosilikat dar, welches die besondere einwertige Gruppe BO enthält. Wenn man aber unsere Resultate auf Grund derselben Annahme zu berechnen versucht, so ergibt sich das folgende Sauerstoffverhältnis:

$$\text{Si} : \text{Al} : \text{B} : \text{Ca}^{\cdot\cdot\cdot} : \text{H} = 4.14 : 2.1 : 1 : 3 : 1.5,$$

welches sich in keine Übereinstimmung mit der WHITFIELDschen bringen läßt. Die Möglichkeit seiner Formel hängt von einem konstanten Verhältnis zwischen Bor und den anderen dreiwertigen Elementen ab. Ob eine derartige Gruppenbeziehung in Wirklichkeit besteht, ist an der Hand eines einzigen Mineralbeispiels gewiß schwer zu entscheiden. Vergleicht man z. B. WHITFIELDs Resultate sowohl mit denjenigen von RAMMELSBURG, wie auch mit den unseren, so findet man das fragliche Verhältnis nicht konstant, sondern im Wechsel von 1 : 3 bis zu 1 : 2. Betrachtet man andererseits im Axinit alle Sesquioxyde als in isomorpher Mischung vorhanden, und berechnet daraufhin die Analyse WHITFIELDs, so wird ein Verhältnis erhalten, welches sich sehr gut mit unseren Werten deckt:

	%		
Si	19.8970	0.7106	= 0.7106 Si
B	1.8705	0.1716	} = 0.5348 R ^{III}
Al	9.6110	0.3554	
Fe ^{III}	0.4340	0.0078	
Fe ^{II}	5.4912	0.0983	} = 0.5244 R ^{II}
Mn	0.8134	0.0148	
Ca	14.1146	0.3537	
Mg	1.3320	0.0556	} = 0.2509 R ^I
K	0.0839	0.0021	
Na	0.2672	0.0116	
H	0.2372	0.2372	} = 2.8720 O
O	45.8480	2.8720	
	100.0000		

Wenn man nach dem Vorgange von RAMMELSBERG den Bor- und Aluminiumgehalt als eine isomorphe Mischung betrachtet, so giebt sich aus den vorstehenden Analysen das folgende Verhältniss für den Axinit bildenden Elemente:

$$\begin{array}{cccccc}
 \text{Si} & : & \text{R}^{\text{III}} & : & \text{R}^{\text{II}} & : & \text{R}^{\text{I}} & : & \text{O} \\
 2.83 & : & 2.13 & : & 2.08 & : & 1 & : & 11.44 \\
 3 & : & 2 & : & 2 & : & 1 & : & 11\frac{1}{2} \\
 6 & : & 4 & : & 4 & : & 2 & : & 23
 \end{array}$$

Die Proportion der empirischen Formel:



entspricht.

Eine neuerdings in Aufnahme gekommene Formel des Axinites wurde von WHITFIELD,¹ und zwar ebenfalls aus einer ausführlichen Analyse des Axinites aus der Dauphiné (Fundort Oisans) abgeleitet. Um seine Resultate bequemer mit den von uns erzielten vergleichen zu können, geben wir hier eine übersichtliche Zusammenstellung der von diesem Forscher mitgeteilten analytischen Werte:

¹ *Amer. Journ. of Science* [3] 34, 281.

	Analyse	Auf 100 berech- net			Äquivalente
SiO ₂	41.52	41.39	Si	19.3415	0.6908 = 0.6908 Si
B ₂ O ₃	4.62	4.61	B	1.4420	0.1323 = 0.1323 B
Al ₂ O ₃	17.90	17.84	Al	9.4623	0.8499 } 0.5309 R ^m
Fe ₂ O ₃	3.90	3.89	Fe ^{III}	2.7297	0.0487 } 0.3986 R ^m
FeO	4.02	4.01	Fe ^{II}	3.1368	0.0559 } 0.5132 R ⁿ
MnO	3.79	3.78	Mn	2.9272	0.0534 } 0.5132 R ⁿ
CaO	21.66	21.59	Ca	15.4217	0.3864 } 0.5132 R ⁿ
MgO	0.74	0.74	Mg	0.4440	0.0185 }
H ₂ O	2.16	2.15	H	0.2394	0.2394 = 0.2394 R ⁱ
	100.31	100.00	O	44.8715	2.8115 = 2.8115 O

Zur Berechnung seiner Formel nahm WHITFIELD an, daß das Bor und Aluminium nicht in gleicher Weise verbunden sind, und er fand, indem er das Boräquivalent als Einheit benutzte, die Verhältnisse:

$$\text{Si} : \text{Al} : \text{B} : \text{Ca}^{\text{FeMnMg}} : \text{H} = 5 : 3 : 1 : 4 : 2,$$

aus welchen Zahlen er auf die Formel:



schließt.

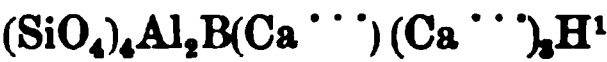
Dieser Zusammensetzung nach stellt der Axinit ein Orthosilikat dar, welches die besondere einwertige Gruppe BO enthält. Wenn man aber unsere Resultate auf Grund derselben Annahme zu berechnen versucht, so ergibt sich das folgende Sauerstoffverhältnis:

$$\text{Si} : \text{Al} : \text{B} : \text{Ca}^{\cdot\cdot\cdot} : \text{H} = 4.14 : 2.1 : 1 : 3 : 1.5,$$

welches sich in keine Übereinstimmung mit der WHITFIELDschen bringen läßt. Die Möglichkeit seiner Formel hängt von einem konstanten Verhältnis zwischen Bor und den anderen dreiwertigen Elementen ab. Ob eine derartige Gruppenbeziehung in Wirklichkeit besteht, ist an der Hand eines einzigen Mineralbeispiels gewiß schwer zu entscheiden. Vergleicht man z. B. WHITFIELDs Resultate sowohl mit denjenigen von RAMMELSBERG, wie auch mit den unseren, so findet man das fragliche Verhältnis nicht konstant, sondern im Wechsel von 1 : 3 bis zu 1 : 2. Betrachtet man andererseits im Axinit alle Sesquioxyde als in isomorpher Mischung vorhanden, und berechnet daraufhin die Analyse WHITFIELDs, so wird ein Verhältnis erhalten, welches sich sehr gut mit unseren Werten deckt:

Si : R^{III} : R^{II} : R^I : O
2.89 : 2.22 : 2.14 : 1 : 11.72 (W.)
2.83 : 2.13 : 2.08 : 1 : 11.44 (J. u. L.);

Analysen führen somit hier auf die gleiche Formel zurück.
die von RAMMELSBERG vorgeschlagene Formel:



aus der folgenden Analyse abgeleitet. Wir geben auch dafür
esseren Übersicht wegen die zur Berechnung erforderlichen
:

43.46	42.99	Si	20.089	0.7175 = 0.7175 Si
5.61	5.55	B	1.736	0.1593
16.33	16.15	Al	8.566	0.3168
2.80	2.77	Fe ^{III}	1.939	0.0347
6.78	6.71	Fe ^{II}	4.219	0.0755
2.62	2.59	Mn	2.007	0.0384
20.19	19.99	Ca	14.279	0.3771
1.73	1.71	Mg	1.026	0.0428
0.11	0.11	K	0.092	0.0024
1.45	1.43	H	0.159	0.1590
101.08	100.00	O	45.888	2.8753 = 2.8753 O
			100.000	

ndem er die Al₂-Äquivalente als Einheit benutzte, erhielt
ELSBERG die Quotienten:

Si : Al : B : Ca ··· : H = 4.1 : 2 : 1 : 3 : 1

amit die Formel:



ie gefundene Wassermenge ist nach der eigenen Ansicht des
ers zu niedrig. Um daher seine Resultate mit der obigen
l in nächste Übereinstimmung zu bringen, nahm er an, daß
rkliche Menge Wasser etwas größer, nahe 2⁰/₀, wie er sagt,
bei dieser Quantität Wasser entspricht seine Analyse nicht
ndig unserer Formel, besser jedoch für einen über 2⁰/₀
2.15) hinausliegenden Wert.³

ie von uns vorgeschlagene Formel



gemein und damit vielleicht auch als annehmbar zu betrachten.

Mineralchemie 2. Aufl. Seite 545.

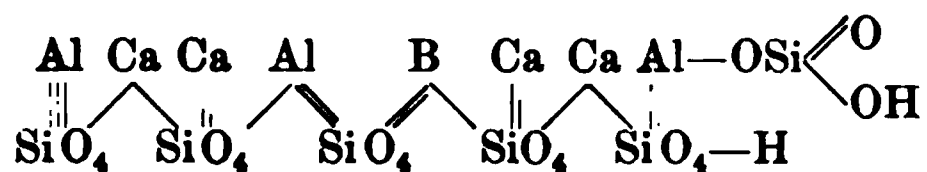
0.1593 (B)+0.3515 (Al+Fe).

WHITFIELD fand 2.16⁰/₀ Wasser; die zur Bestimmung des Wassers be-
Methode ist nicht angegeben.

Der Axinit muß nach derselben als eine intermediäre¹ Verbindung statt eines reinen Orthosilikates angesehen werden. Das Verhältnis Si:O = 6:23 ist dem des Nephelins ähnlich, in welchem 1 Si:O = 9:34 figuriert. Die Zusammensetzung des Nephelins hat CLARKE zu erklären versucht, indem er diese Verbindung als Orthosilikat darstellt, in welchem eine der Aluminium-Valenzen durch die einwertige Gruppe SiO₃Na gesättigt ist. Denkt man in dem Axinit dieselbe Gruppe eingelagert, so kann man die Formel schreiben:



oder graphisch



In der Metakieselsäuregruppe ist der Wasserstoff teilweise durch die Alkalimetalle vertreten; in der Orthokieselsäure sind Aluminium und Bor isomorph und das zweiwertige Calcium wird zuweilen durch Eisen, Mangan und Magnesium ersetzt. Wenn Al:B = 1:1 ist, wie solches in dem von uns analysierten Vorkommen der Fall war, alsdann entsprechen unserer Formel die folgenden, durchschnittlich gut mit den gefundenen Resultaten übereinstimmenden Werte:

SiO ₂	= 45.80%	¹
Al ₂ O ₃	= 17.40%	
B ₂ O ₃	= 5.90%	
CaO	} = 28.60%	
FeO		
MnO		
MgO		
H ₂ O	= 2.30%	
<hr/>		
100.00%		

Wir haben auch versucht, die Formel ohne Berücksichtigung der Alkalien zu berechnen, ferner in der Voraussetzung, daß dieselben event. als Vertreter des Calciums vorhanden seien; in beiden Fällen gelangten wir auf keine annehmbare Formel.

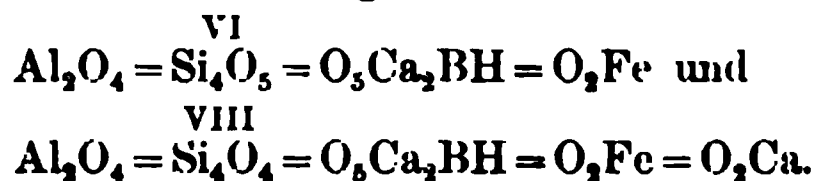
¹ GROTH, *Tabellarische Übersicht der Mineralien*, Seite 123.

² Da man bei dieser Sachlage die zweiwertigen Elemente alle als Calcium und die dreiwertigen als Aluminium berechnen muß, was auf die ganze Gruppe ein zu niedriges Atomgewicht ergibt, so stellen sich natürlich erhaltenen Kieselsäureprocente erheblich höher, als den faktischen Verhältnissen in Wirklichkeit entspricht.

³ Ganz neuerdings hat H. RHEINECK in GROTHS *Zeitschr. Kr.* 22, 275, den Versuch gemacht, sämtliche bislang aufgestellte Axinit-

Eine von uns geplante Ausdehnung unserer chemischen Untersuchung auf eine Reihe anderer Axinitvorkommnisse wird sicherlich weitere feste Stützpunkte und Einblicke bringen zur Erlangung eines allgemeineren Urtheiles über die Konstitutionsverhältnisse des noch zu selten analysierten Boro-Silikates.

—
von RAMMELSBERG, WHITFIELD, GENTH und BAUMERT auf Mischungsverhältnisse zurückzuführen, welche sich durch folgende zwei Schemata ausdrücken lassen:



Heidelberg, Universitätslaborat., Februar 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 2. Februar 1894.

— — —

Über die Aufschliessung von Silikaten unter Druck durch konzentrierte Salzsäure.

Von

P. JANNASCH.

Vorläufige Mitteilung.

Vor einiger Zeit habe ich begonnen, eine weitere Reihe von Silikaten¹ (zunächst Gesteine, saure Feldspathe etc.) unter Druck durch konzentrierte Salzsäure vollkommen aufzuschliessen und mich für diesen Zweck der gewalzten MANNESMANNschen Eisenbomben² bedient bei gleichzeitiger Verwertung des von C. ULLMANN³ zuerst angewandten Äther-Aufsendruckes und Benutzung einer von H. Dr. WALZ in Heidelberg konstruierten Kühlvorrichtung für die als Rohrverschluss vorhandene Bleidichtung. Unter solchen Versuchsbedingungen konnte ich das zugeschmolzene, den Platincyylinder enthaltende Kaliglasrohr bis auf Temperaturen von 400°⁴ sicher und ungefährlich im GATTERMANNschen Röhrenofen erhitzen und erzielte mit diesem ganzen System in jeder Hinsicht zufriedenstellende Resultate. Da der vollständige Abschluss meiner Arbeit noch geraume Zeit beanspruchen dürfte, so hielt ich der Priorität halber eine kurze gelegentliche Angabe doch für notwendig und berechtigt.

¹ Cf. meine früheren Versuche, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 273, und mit HANS VOUTHERR zusammen daselbst Seite 3206.

² Wovon ich zwei Stücke von besonderen Dimensionen der persönlichen Freundlichkeit des Erfinders verdanke.

³ *Chem. Ztg.* (1893) 17, 1. Semester, 839.

⁴ Durch mit Stickstoff- oder Kohlensäurefüllung versehene Quecksilberthermometer gemessen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Februar 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 2. Februar 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Molekulargewichte der Flüssigkeiten, von W. RAMSAY u. J. SHIELDS.
(*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 433—475.)

Es ist erwiesen, daß die Oberflächenspannung meistens eine Funktion der von dem kritischen Punkte abwärts gerechneten Temperatur ist.

Alsdann folgt die Untersuchung verschiedener Flüssigkeiten in dieser Beziehung, woraus sich ihre Molekulargewichte in flüssigem Zustande berechnen lassen. Von obiger Regel weichen nun ab: die Alkohole, die Äther, das Aceton, Propionitril und Nitroäthan, für welche daher Association, d. h. Bildung von Molekularkomplexen bis auf das vierfache Molekulargewicht beim Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand. Interessant ist, daß für Wasser bei 0° annähernd H_2O_4 gefunden wurde, wie das von allen untersuchten Körpern kein einziger ein höheres Molekulargewicht als das vierfache des gasförmigen besitzt. Jedoch die Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten, darunter CS_2 , N_2O_4 , $SiCl_4$, PCl_3 , $POCl_3$, SO_2Cl_2 , $Ni(CO)_4$ zeigen keine Association, d. h. gleiche Molekulargewichte in gasförmigen und flüssigen Zustände. Schließlich werden für eine Anzahl von Flüssigkeiten die kritischen Temperaturen auf Grund der erwähnten Beziehung berechnet. Diese Resultate stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein.

Hofmann.

Über die Änderung des Gefrierdrucks bei Lösungen, von R. HOFMANN.
(*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 526—528.)

Die Abhängigkeit der Molekularkonzentration und Gefrierdruckänderung stellt Verfasser

$$\text{ergibt her: } \Delta P = \frac{n \cdot 2 T \cdot E}{N \cdot M (\sigma - \tau)}$$

wo ΔP die Gefrierdruckänderung, n die Anzahl von Grammmolekeln des gelösten Stoffes auf N Grammmolekel Lösungsmittel, T die absolute Temperatur, E die mechanische Äquivalent der Wärme, während σ das spezifische Volumen des Lösungsmittels, τ das des Eises ist. Die Verwendbarkeit dieser Gleichung für die Molekulargewichtsbestimmungen muß noch experimentell geprüft werden.

Hofmann.

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln, von O. HUMBURG.
(*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 400—415.)

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Mono- und Dichloressigsäure wurde in Abhängigkeit der molekularen Drehung von der chemischen Natur des Lösungsmittels erwiesen. Als Lösungsmittel dienten Wasser und Benzol. Da ferner Jodkalium, Bromnatrium, Ammoniumnitrat und Baryumchlorid in wässriger Lösung gleiche Molekulardrehungen ergaben, wie in benzolischer Lösung, so folgt, daß der Einfluss der Dissociation auf die elektromagnetische Drehung, falls er besteht, ein zu geringer ist, um mit Hilfe der bisherigen Meßmethoden nachgewiesen werden zu können. Weiter wurden

die Atomdrehungen für Chlor und Brom bestimmt und in Alkohol wie Säuresubstitutionsprodukten übereinstimmende Werte erhalten, nämlich für Cl = 1.675 resp. 1.606, für Br = 3.563 resp. 3.525. *Hofmann.*

Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation, von H. HÄDRICH. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 476–497.)

Die Arbeit liefert eine experimentelle Bestätigung des OUDEMANNSSchen Gesetzes, welches Verfasser nunmehr wie folgt ausdehnt: Das Drehvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissociierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion. *Hofmann.*

Über den Einfluss einiger organischer Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen, von P. FREUNDLER. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 409–413.)

Über den Einfluss organischer Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen der Weinsäureester, von P. FREUNDLER. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 680–686.)

Polarimetrische Beobachtungen, von J. A. LE BEL. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 674–680.)

Über die geometrische Konstruktion der Sauerstoff-Absorptionslinien A, B und α des Sonnenspektrums, von GEORGE HIGGS. (*Proc. Roy. Soc.* 54, 200–208.)

Über das Fehlen des Gesetzes in der Photographie, dass bei Gleichheit der Produkte aus der Intensität des einwirkenden Lichtes und der Zeit der Belichtung gleiche Mengen chemischer Wirkung erzeugt werden, von W. DE W. ABNEY. (*Proc. Roy. Soc.* 54, 143–147.)

Über eine Ableitung des MENDELEJEFFSchen Ausdehnungsgesetzes, von R. LUTHER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 12, 524–525.)

Chemisch-Dynamische Studien über die Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenoxydsalze unter dem Einfluss der Wärme, von G. LEMOINE. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30 [1893], 289–395.)

Diese außerordentlich eingehende und mühevollen Arbeit, welcher eine dem Einflusse des Lichtes auf den Verlauf derselben Reaktion gewidmete Abhandlung folgen soll, eignet sich nicht zur auszugsweisen Wiedergabe. Kapitel VIII, Seite 384 enthält eine Zusammenstellung und Diskussion der beobachteten Erscheinungen. *Rich. Jos. Meyer.*

Über den dritten Grundsatz der Energetik. Antwort an Herrn MEYERHOFFER von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 117, 513–516.)

Über die Krystallisation des Wassers durch Druckverminderung unter Null Grad, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 117, 507–509.)

Wird Wasser in einem Stahlcylinder gefroren und dann mittels einer Kältemischung die Temperatur konstant unter 0° erhalten, so bemerkt man beim schrittweisen Komprimieren der Eismasse, wie dieselbe allmählich schmilzt und sich schließlich ganz verflüssigt. Vermindert man dann den Druck langsam, so bilden sich die Krystalle zurück. Dasselbe Experiment wurde auch mit anderen Körpern ausgeführt, deren Dichte in flüssigem Zustande größer ist, als im festen. Im Maximum wurde ein Druck von 1000 Atmosphären angewandt. Wie zu erwarten war, erniedrigte sich der Schmelzpunkt mit wachsendem Drucke.

weitere Versuche sollen die interessante Frage beantworten, ob nicht bei sehr hohem Drucke die Dichte des Eises höher wird, als die des Wassers.

Rich. Jos. Meyer.

Über ein exaktes Verfahren zur Ermittlung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische, von VICTOR MEYER und A. MÜNCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2421—2432.)

Die zahlreichen Versuche wurden ausgeführt in einem Apparate, dessen Anordnung die denkbar größte Sicherheit für die gleiche Erhitzung des Thermometers und des Gasgemisches bot, indem das Explosionsgefäß in die Kugel des Luftthermometers gebracht wurde (vgl. Figur im Original). Es ergab sich für Sauerstoffgas: Die Explosionstemperatur liegt bei etwa 650° (Mittel von 38 Versuchen, deren Ergebnisse zwischen 620° und 680° schwankten). Die Entzündungstemperatur wird nicht beeinflusst durch Änderung der Stromgeschwindigkeit, durch Einführung von Glassplittern oder Seesand, oder dadurch, ob das Gas feucht oder trocken ist. Einführung von Platin bewirkt stille Vereinigung; die Entzündungstemperatur ist unabhängig von der Größe des Explosionsraumes, wenn derselbe nicht zu klein ist. Gemische von CO und H_2S mit äquivalenten Sauerstoffmengen lieferten unbefriedigende Resultate. Versuche mit Kohlenwasserstoffen, mit den äquivalenten Sauerstoffmengen gemischt, ergaben, daß die Entzündungstemperatur mit steigendem Kohlenstoffgehalt sinkt, sowie daß die mehrfache Kohlenstoffbindung, bzw. die geringe Sättigung mit Wasserstoff, die Entzündlichkeit vermehrt. (Vgl. MITCHERLICH, *Diese Zeitschr.* 4, 310 R.)

Moravt.

Anorganische Chemie.

Studie über die Arbeiten von SAMUEL BAUP, einem wenig bekannten waadtländischen Chemiker, von W. ROBERT. (*Nach eingesandtem Sonderabdruck.*)

Aus dieser Rehabilitation eines fast vergessenen Fachgenossen dürfte für jeden Anorganiker von Interesse sein, daß BAUP schon im Jahre 1823 den Körper J_2 dargestellt hat, daß er ferner zur selben Zeit die von STAS 1865 benutzte Methode der Darstellung reinen Jods durch Sättigen einer konzentrierten Jodaliumlösung mit Jod und Ausscheiden des letzteren durch Verdünnen mit Wasser zuerst vorgeschlagen hat. Auch hat BAUP schon in den dreißiger Jahren vor DUMAS und STAS die Atomgewichte des Calciums, Silbers, Goldes und namentlich des Kohlenstoffs richtig bestimmt und durch letzteres schon damals den einzigen wesentlichen Fehler in den genialen Atomgewichtsbestimmungen von BERZELIUS richtig gestellt.

Moravt.

Nachruf auf STAS: JEAN SERVAIS STAS und die Messung der relativen Massen der Atome der chemischen Elemente, von J. W. MALLET. (*Nachrufe der Chem. Soc.* Nr. 1.)

Industrielle Ozonisierung, von A. M. VILLON. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 730—731.)

Es wird ein Ozonisierungsapparat beschrieben, welcher auf der Anwendung hoch gespannter Wechselströme von hoher Frequenz beruht. *Rich. Jos. Meyer.*

Neue Untersuchungen über die Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch Mikroorganismen, von BERTHELOT. (Erster Teil.) (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30 [1893], 411—419.)

Neue Untersuchungen über die Stickstoff bindenden Mikroorganismen
 von BERTHELOT. (Zweiter Teil.) (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30 [1893] 419—432.)

Metall-Doppelsalze des Diammoniums und Diamids, von F. SCHRADER
 (*Inaugural-Dissertation*, Kiel 1893.)

Die auf Veranlassung von TH. CURTIUS ausgeführte Arbeit behandelt die Reaktionen der genannten Base mit anorganischen Verbindungen. Mit den Sulfaten von Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Zn und Cd bildet das Diammonium meist sehr schwer lösliche Doppelsulfate von der Formel $(N_2H_5)_2SO_4$, $R''SO_4$, welche von den Ammonverbindungen: $(NH_4)_2SO_4$, $R''SO_4$, 6HO durch den Mangel des Krystallwassers auffallend abweichen. Doppelsalze des Sulfates $(N_2H_5)_2SO_4$ existieren nicht. Das Salz $(N_2H_5)_2SO_4$, $CuSO_4$ eignet sich zur Abscheidung des Hydrazinsulfates aus Mutterlaugen. Den Ammoniakverbindungen $R''SO_4$, 4NH₃ entsprechen Verbindungen des Diamids $R''SO_4$, 2N₂H₄, wo R'' Zn oder Cd bedeuten kann. Parallel zu $R''SO_4$, 6NH₃ ist der Typus $R''SO_4$, 3N₂H₄ (R'' = Ni oder Co). Diese Salze sind außerordentlich schwer löslich. Weiter wurden dargestellt Salze vom Typus N_2H_5Cl , $R''Cl^2$ und $(N_2H_5Cl)_2$, $R''Cl^2$, wo R'' bedeuten kann Hg, Cd, Zn, Sn. Schließlich existieren mit $ZnCl^2$ und $CdCl^2$ Verbindungen wie $ZnCl^2$, 2N₂H₄, welche sehr schwer löslich sind und den Ammoniakverbindungen $R''Cl^2$, 4NH₃ entsprechen.

Hofmann.

Über einige Eigenschaften und die Konstitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2508—2520.)

Der von LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 10, 100, 11, 18) eingeschlagene Weg zur Darstellung des Hydroxylamins aus der methylalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes und Natriummethylat wird dahin modifiziert, daß das Filtrat vom abgeschiedenen Kochsalz ohne vorläufige Konzentration mittels des BRÜHLschen Vacuumapparates (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 3339) unter möglichst geringem Druck thunlichst rasch destilliert wird, wodurch die Ausbeute auf 90 % der Theorie gesteigert werden kann. Die physikalisch-chemische Untersuchung des Hydroxylamins, sowie seiner Homologen Methyl- und Äthyl-Hydroxylamin, bestätigte für dasselbe die aus chemischen Gründen wahrscheinliche Formel $H_2N.OH$.

Moravik.

Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Metalle und Metalloxyde, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 668—669.)

Die Resultate dieser Untersuchung sind bereits besprochen in *Dieser Zeitschr.* 2, 111 und 271.

Über eine neue Klasse von Verbindungen: Die Nitrometalle, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 669—674.)

Über Nitrokupfer und Nitrokobalt, deren Darstellung und Eigenschaften in dieser Abhandlung spezieller besprochen werden, ist bereits in *Dieser Zeitschr.* 2, 271 kurz berichtet worden.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrome aus dem Oxyde erhaltenes Nickel verbrennt in der Kälte lebhaft im Strome von Stickstoffdioxyd; verdünnt man das Gas mit einem großen Überschuss von Stickstoff, so wird es ohne Feuererscheinung absorbiert. Das erhaltene schwarze Produkt ist ein in seiner Zu-

Samensetzung wechselndes Gemisch von Nitronickel Ni_2NO_2 und Nickeloxyd NiO . Die Eigenschaften sind analog denen der Kupfer- und Kobaltverbindung.

Auch reduziertes Eisen absorbiert Stickstoffdioxyd; das Nitrometall konnte aber bisher nicht dargestellt werden, weil bei der Einwirkung des Gases, selbst in sehr verdünntem Zustande, nach einiger Zeit stets Entflammung eintrat.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Einwirkung von Ammoniakgas auf einige Superoxyde, von O. MICHEL und E. GRANDMOUGIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2565—2568.)

Die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Na_2O_2 verläuft nicht glatt nach der Gleichung $2\text{NH}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = 6\text{NaOH} + \text{N}_2$, sondern es treten als Nebenprodukte salpetrige Säure und Salpetersäure auf. Dasselbe ist der Fall bei PbO_2 und MnO_2 bei zu starkem Erhitzen, während bei BaO_2 die Reaktion glatt nach der Gleichung $3\text{BaO}_2 + 2\text{NH}_3 = 3\text{Ba(OH)}_2 + \text{N}_2$ verläuft. Eine allgemeine volumetrische Bestimmung der Superoxyde durch Messen des entwickelten Stickstoffs lässt sich also hierauf nicht gründen.

Moraht.

Eine neue Methode zur Darstellung reiner Phosphorsäure, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 68, 66.)

Das durch Kupfersulfat aus einer Natriumphosphatlösung ausgefällte Kupferphosphat wird in Phosphorsäurelösung gelöst und die Lösung in geeigneten Gefässen, welche ausserdem poröse, mit Kupferphosphat gefüllte Beutel enthält, der Elektrolyse unterworfen. Unter Kupferauscheidung lässt sich in dieser Weise eine grosse Menge der in der Pharmakopöe gebrauchten Phosphorsäure vom spez. Gew. 1.75 darstellen.

Moraht.

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, II. Mitteilung, von MAX BODENSTEIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2603—2611.)

Die schon früher (*Diese Zeitschr.* 5, 95 R.) erhaltenen Resultate, dass die Zersetzung von Jodwasserstoff schon bei 100° und unter 100° eintritt und nur die Geschwindigkeit derselben von der Temperatur abhängig ist, sowie, dass bei 320° , wo die Wärmetönung der Reaktion gleich Null sein muss, ein Minimum der Zersetzung erkennbar ist, werden durch neue Versuche zwischen 290 und 518° bestätigt. Beim Studium der Einwirkung wechselnder Drucke ($\frac{1}{2}$ bis 2 Atm.) auf den Gleichgewichtszustand ergab sich das überraschende Resultat, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch gesteigerten Druck zunimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Druck direkt proportional.

Moraht.

Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats, von HUGO ERDMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2438—2443.)

200 g sorgfältig getrockneten, absolut wasserfreien Ferrocyanalkiums werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat warm innig gemischt, in einer Eisen- oder Nickelschale oxydiert, die Schmelze zerrieben und auf dem Wasserbade 10 Minuten lang unter Umschütteln mit 900 ccm 80prozent. Alkohol und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Die klare Lösung wird durch ein Faltenfilter in ein gekühltes Becherglas dekantiert und der gekühlte Rückstand möglichst schnell vier bis fünf Mal mit der vom auskrystallisierten Cyanat abgossenen Mutterlauge ausgezogen. Die Ausbeute beträgt etwa 65 g reines Cyanat; das noch gelöste Salz lässt sich durch Abdestillieren des Alkohols nicht gewinnen, da Zersetzung eintritt; doch lässt sich die Lösung leicht auf Harnstoff verarbeiten. Die Operation in grösserem Massstabe vorzunehmen, ist nicht zu empfehlen, da grosse Schnelligkeit des Operierens nötig ist.

Moraht.

Über die Probe des roten Quecksilberoxydes, von M. G. PATEIN. (*Journ. Pharm. Chem.* [5] 28, 390—393.) *Hofmann.*

Über ein Produkt der unvollständigen Oxydation des Aluminiums, von PIONCHON. (*Compt. rend.* 117, 328—330.)

Bei der Verbrennung von Aluminium unter mäßiger Sauerstoffzufuhr wurde eine graue Masse erhalten, die nach Ansicht des Verfassers neben Aluminium und Thonerde ein niederes Oxyd des Aluminiums enthält.

Rich. Jos. Meyer.

Bemerkungen über die in Cerit, Samarskit, Gadolinit und Fergusonit enthaltenen Oxyde, von WOLCOTT GIBBS. (*Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences.* 28, 260—279.)

Zur Ermittlung des mittleren Äquivalents der aus obigen Mineralien gewonnenen, gemischten seltenen Erden wurde in den gutgemischten Erdoxalaten das Verhältnis von R_2O_3 zu C_2O_3 bestimmt. 0.5—1 g der gemengten Oxalate wurden bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Oxyd gewogen; 0.3—0.4 g Oxalat wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst (30 ccm einer Säure aus 1 Vol. H_2SO_4 und 6 Vol. H_2O und 20 ccm Wasser) und die Oxalsäure mit Permanganat titriert. Die Methode ist der Sulfatmethode gleichwertig. Alkalierdsulfate wurden direkt durch Kochen mit Salz- und Oxalsäure und Verdünnen mit viel Wasser in Oxalate verwandelt. Zur Trennung der Erden wurde die fraktionierte Fällung mit Oxalsäure quantitativ geprüft. Eine Sulfatlösung von Erden mit dem Atomgewicht $R''' = 137.25$, für welche die zur vollständigen Fällung nötige Oxalsäuremenge zuvor ermittelt war, wurde in fünf Fraktionen mit je einem Fünftel dieser Menge gefällt. Es resultierten: 1. Erden mit $R''' = 148.60$; 2. mit $R''' = 143.35$, 3. mit $R''' = 141.55$, 4. mit $R''' = 137.25$, 5. mit $R''' = 124.40$. Um leicht und schnell zu Yttererde zu gelangen, kann man zugleich $\frac{4}{5}$ einer solchen Lösung ausfällen und nur das letzte Fünftel weiter verarbeiten. — Ferner wurde das Verhalten der Chloride gegen Hitze zur Trennung der Erden benutzt: bei schwachem Glühen liefern die schwächeren Basen wasserunlösliche Oxychloride, die stärkeren bleiben lösliche Chloride. Das wiederholt sich bei letzteren nach dem Eintrocknen ihrer Lösung bei gesteigertem, oder anhaltenderem Erhitzen, ebenso bei der Lösung der ersteren in Salzsäure bei mäßigerem Erwärmen. Eine Chloridmenge aus Gadoliniterden mit $R''' = 107.5$ wurde folgendermaßen zerlegt ($B_1, B_2, B_3 =$ Oxychloride, $A_1, A_2, A_3 =$ neutrale oder saure Chloride).

Links 110.8		107.5	Rechts 94.75	
B ₁			A ₁	
117.4	98.35		91.65	98.6
B ₂	A ₂		A ₂	B ₂
122	102.8	89.5	92.35	
B ₃	A ₃	A ₃	B ₃	

Schon nach drei Fraktionen lag in A_3 also annähernd reine Yttererde vor. Ähnliche Resultate lieferte eine Chloridmenge aus Cerit und Monazit, die nach Entfernung der Cererden mit Natriumsulfat ein $R''' = 106.05$ besaß:

Links		106.05	Rechts	
111.3			105.1	
B_1			A_1	
113.95	104.75		104.05	110.45
B_2	A_2		A_2	B_2
		102.75	104.65	
		A_3	A_2B_3	

In gleicher Weise lassen sich die Bromide verwerten, sowie die Thatsache verwenden, daß das Filtrat von der in der Kälte gebildeten Alkalisulfatfällung beim Kochen abermals einen Niederschlag liefert: so wurde aus Samarskiterden durch eine Operation vielleicht quantitativ Yttererde mit $R''' = 89.55$ gefällt. — Mit gleichem Vorteil wie die Alkalisulfate lassen sich zur Trennung der seltenen Erde die Sulfate des Luteo- und Roseo-Kobalts verwenden, welche schön krystallinische, in heißem Wasser ganz oder fast unlösliche Niederschläge von Doppelsalzen liefern, ebenso die Luteo- und Roseo-Nitrate; doch ist die Untersuchung in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen. Zum Schlusse der Arbeit finden sich einige Angaben über das Verhalten einzelner Erdlösungen gegen Milchsäure, Merkuronitrat und Quecksilberoxyd, sowie gegen saure Molybdate, Phosphor-Molybdate und Phosphorwolframate. Moraht.

Über Bleitetrachlorid, von H. FRIEDRICH. (*Monatsh. f. Chemie* 14, 505—520.)

Über die Resultate dieser interessanten Untersuchung wurde schon in *Dieser Zeitschrift* 5, 98 und 99 berichtet. Aus den vorliegenden Monatsheften ist ferner noch zu entnehmen, daß FRIEDRICH auch Versuche zur Darstellung des Tetrabromides anstellte. So wurden durch Einwirkung von Brom auf K_2Br_2 bei Gegenwart eines Überschusses an wässriger Bromkaliumlösung bei 0° die Bildung eines rotbraunen krystallinischen Körpers beobachtet, welcher Bleitetrabromid-Bromkalium sein dürfte. Hofmann.

Beitrag zum Studium der Chromoxydsalze, von T. KLOBB. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 663—668.)

Durch Schmelzen der Chromoxyde, des violetten Chromammoniakalauns, der Chromsäure, ihres Ammoniumsalses, oder des violetten Chromchlorids mit Ammoniumsulfat (vgl. *Diese Zeitschr.* 1, 467; 2, 271) wurden erhalten: 1. Ein hellgrünes, aus Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, die Zusammensetzung $(SO_4)_2Cr_2 \cdot 3[SO_4(NH_4)_2]$ hat und nach dem Vorgange von RECOURA (*Diese Zeitschrift* 1, 387; 5, 99) als Chromotrisulfat $(Cr_2 \cdot 6SO_4) \cdot (NH_4)_6$ aufgefaßt werden kann; 2. der wasserfreie Chromammoniakalaun $(SO_4)_2Cr_2 \cdot O_4(NH_4)_2$, oder als Chromosulfat formuliert: $(Cr_2 \cdot 4SiO_4)(NH_4)_2$, welcher hexagonale, tafelförmige, grüne Krystalle bildet, die selbst in kochendem Wasser unlöslich sind und von den energischsten Reagentien kaum angegriffen werden.

Analoge, aber schon durch kaltes Wasser zersetzliche Eisensalze haben LACHAUD und LEPIERRE (*Diese Zeitschr.* 2, 271) erhalten.

Versucht man die entsprechenden Kali- oder Natronsalze darzustellen, so erhält man stets isomorphe Mischungen von Ammonium- und Kalium- resp. Natriumchromosulfat (Alaun) in hexagonalen Krystallen und das Trisulfat $(SO_4)_2Cr_2 \cdot 3SO_4K_2$, das „kalisulfate de chrome“ von ÉTARD (*Compt. rend.* 4, [1877], 1089), welches, wie die anderen Chromotrisulfate, in prismatischen Nadeln krystallisiert.

Das rotviolette, dichroitische Chromsulfat, welches beim Kochen von Chromoxyd oder der Ammoniumchromosulfate mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht, ist neutrales wasserfreies Chromsulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; es nimmt beim Waschen mit Alkohol 1.5 Moleküle Wasser auf, ohne sein Aussehen zu verändern.

Rich. Jos. Meyer.

Über Verbindungen von Molybdaten mit schwefliger und seleniger Säure,

von E. PECHARD. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30 [1893], 395—410.)

Über diese bereits in den *Compt. rend.* veröffentlichte Untersuchung wurde referiert in *Dieser Zeitschr.* 5, 243. 244.

Über Eisennitrid, von G. J. FOWLER. (*Chem. News* 68, 152—153.)

Durch Erhitzen von Eisen, das aus Hydroxyd durch Wasserstoff reduziert worden war, im Ammoniakstrom bis fast zum Schmelzpunkt des Bleis entsteht

ein Nitrid von der Formel Fe_2N gleich $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ | \\ \text{Fe} \end{array} \text{N} - \text{N} \begin{array}{c} \text{Fe} \\ | \\ \text{Fe} \end{array}$; weniger leicht entsteht das

gleiche Produkt durch Erhitzen von Eisenamalgam oder Ferrochlorür und -bromür in Ammoniak. Das graue Pulver ist zersetzlich durch H , Cl , H_2S und Wasserdampf.

Morav.

Über die Cupriammonium-Doppelsalze, von THEODORE WILLIAM RICHARDS

und HUBERT GROVER SHAW. (*Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences* 28, 247—259.)

Außer dem schon früher erhaltenen Cupriammonium-Acetobromid $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{BrC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (vgl. *Diese Zeitschr.* 2, 472 Ref.) wurden folgende Verbindungen dargestellt: Ammon-Cupriammonium-Acetochlorid $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{ClC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Komplexes Cupriammonium-Acetochlorid $[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{ClC}_2\text{H}_3\text{O}_2]_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, Cupriammonium-Formibromid $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{BrCHO}_2$, Kupfer-Ammonium-Aceto-chlorid $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Tetrammon-Tricupriammonium-Bromid



Morav.

Über die Einschließung von Gasen durch Metalloxyde, von THEODORE

WILLIAM RICHARDS und ELLIOT FOLGER ROGERS. (*Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences* 28, 200—211.)

Die bei der Neubestimmung des Atomgewichtes des Kupfers (*Diese Ztschr.* 1, 150 ff.) beobachtete Thatsache, daß namentlich durch Glühen des Nitrats dargestelltes Kupferoxyd stets wesentliche Mengen von Gas eingeschlossen enthielt, veranlaßte die Prüfung anderer Oxyde in gleicher Richtung und mit Hilfe des gleichen Apparates (*Diese Zeitschr.* 1, 199 ff.). Zinkoxyd verhält sich ähnlich wie Kupferoxyd: während das durch Glühen des Karbonats dargestellte Oxyd kein Gas einschloß, enthielt das analog aus dem Nitrat gewonnene Oxyd stets wesentliche Mengen Stickstoff und wechselnde Mengen Sauerstoff. Fortgesetztes Glühen treibt von beiden Gasen aus, den Sauerstoff leichter als den Stickstoff, doch ist ein quantitatives Verjagen auch bei stärkstem Glühen (Sauerstoffgebläse) nicht möglich. Verunreinigungen verursachen die Gaseinschließung nicht; Zinkoxyd, das noch Spuren unzersetzten Nitrats enthielt, schloß kein Gas ein. Die Ursache ist der kompakte Zustand des Oxydes, der dem Gase keinen Ausweg gewährt. Ähnlich verhält sich Nickeloxyd; Magnesiumoxyd hält die Gase in weit höherem Grade fest. Das Oxyd des Cadmiums (durch Glühen des Nitrats) hält kaum, die Oxyde von Quecksilber, Blei und Wismut kein Gas zurück.

Morav.

Über das Verhalten des Dinatriumplato-Sulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins, von R. SCHNEIDER. (*Journ. pr. Chem.* 48, 411—424).

Die Verbindung spaltet sich unter dem Einfluß des siedenden Wassers im Sinne der Gleichung:
$$\left. \begin{matrix} \text{Na}_2\text{S}, \text{PtS} \\ \text{Na}_2\text{S}, \text{PtS} \end{matrix} \right\} \text{PtS}_2 = \text{Na}_2\text{S}, \text{PtS} \} 2\text{PtS}_2 + 3(\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS}).$$

Erstere Verbindung bleibt ungelöst, während die letztere durch das Wasser eine weitere Zersetzung erfährt, wobei neben NaOH der Körper $3\text{PtS} \cdot \text{SNa}_2 \cdot \text{SH}_2 \cdot \text{SH}_2$ entsteht. Dieser ist in Wasser mit portweinroter Farbe löslich und wird durch Alkohol als flockiger, licht kastanienbrauner Niederschlag gefällt.

Hofmann.

Studien über komplexe unorganische Verbindungen. I. Teil: Platinchloride, von C. MONTEMARTINI. (*Atti Della R. Acc. Delle Scienze. Torino.* 28 [1893], 686.)

Sertorius.

Notiz über Versuche über das spezifische Gewicht von Gold, das in Gold-Silber-Legierungen enthalten ist, von HENRY LOUIS. (*Chem. News.* 68, 167—168.)

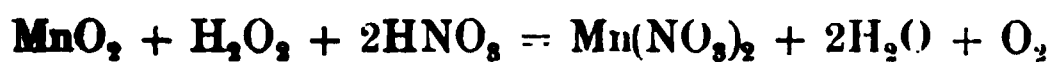
Aus den spezifischen Gewichten von 4 Gold-Silber-Legierungen von verschiedenem Gehalt und dem aus ihnen durch Extraktion des Silbers gewonnenen reinen Goldes schließt Verfasser auf die Existenz einer schweren allotropen Modifikation des Goldes vom spez. Gew. über 20.

Moravt.

Analytische und angewandte Chemie.

Über die Prüfung der Manganoxyde mit Wasserstoffsuperoxyd, von A. CARNOT. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] 9, 646—650.)

Die Manganbestimmungsmethode des Verfassers, welche auf der Messung des bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Mangansuperoxyde frei werdenden Sauerstoffs:



beruht, ist im Prinzip bereits früher von LUNGE angewandt worden. Neu ist nur die einfachere Art des Apparates.

Rich. Jos. Meyer.

Volumetrische Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum, von M. VIZERN. (*Journ. Pharm. Chem.* [5] 28, 442—443.)

Über die Trennung und massanalytische Bestimmung von Blei, von LINDEMANN und MOTTEU. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] 9, 812—819.)

In einer früheren Abhandlung (*Bull. Acad. Belg.* [1892], [3] 73, 827) wurde gezeigt, daß die natürlichen Sulfide (Bleiglanz, Pyrit, Zinkblende) durch Chlorkalklösung schon in der Kälte vollständig oxydiert werden, wobei Blei in Bleisuperoxyd verwandelt wird, welches jodometrisch bestimmt werden kann. Hierauf fußend wird die Analyse von Bleiglanz in der Weise ausgeführt, daß man die Mineralprobe mit Chlorkalklösung fein verreibt und dann Salzsäure bis zur klaren Lösung zugiebt, worauf kurze Zeit erwärmt wird. Sind außer Blei keine anderen Metalle zugegen, so wird dasselbe bei 60—70° durch Chlorkalk als Superoxyd gefällt und letzteres mit Jodkalium und Salzsäure bestimmt. Bei Gegenwart anderer Metalle fällt man das Blei aus der oxydierten Lösung mit Schwefelwasserstoff und behandelt dann das Sulfid in derselben Weise mit Chlorkalklösung. Ist Kupfer zugegen, so ist dasselbe aus dem Sulfidgemische durch Waschen mit Cyankaliumlösung zu entfernen. Außer für die Unter-

suchung von Bleiglanzen und Weissbleierz eignet sich die Methode auch für die Wertbestimmung der Mennige. Dieselbe wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und einerseits das dadurch abgeschiedene Bleisuperoxyd direkt, andererseits das in Lösung befindliche Bleioxyd, wie oben angegeben, bestimmt. Die mitgeteilten Resultate lassen die Methode als hinreichend genau erscheinen.

Rich. Jos. Meyer.

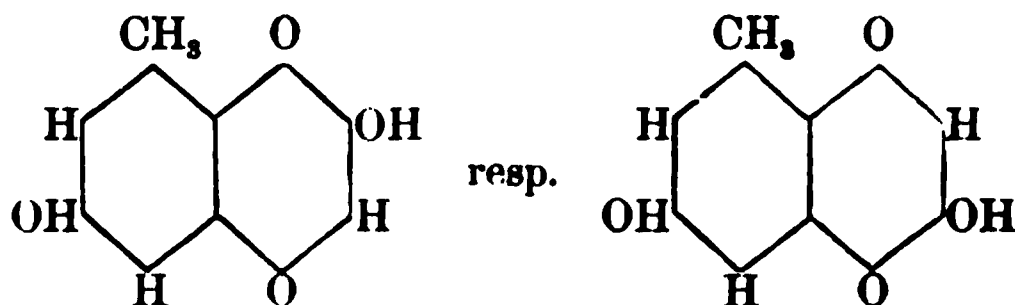
Über die Bindung von Jod durch Stärke, von G. ROUVIER. (*Compt. rend.* 117, 461.)

Die jodreichste Verbindung, welche sich durch Einwirkung von Jod auf Stärkelösung erhalten lässt, hat die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$. Im allgemeinen wird desto weniger Jod gebunden, je größer das Volumen des Reaktionsgemisches ist; nur bei einem grossen Überschusse von Jod bildet sich, unabhängig vom Volumen, stets die obige Grenzverbindung. (Vergl. *Diese Zeitschrift* 1, 472; 2, 112; 5, 313.)

Rich. Jos. Meyer.

Zur Kenntnis des Cochenillefarbstoffes, von W. v. MILLER und G. RORBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2647—2672.)

Obwohl hier eine rein organische Arbeit vorliegt, mag doch, da es sich um einen für den Analytiker so wichtigen Indikator handelt, an dieser Stelle mitgeteilt werden, dass die Karminsäure wahrscheinlich ein Derivat des Methyl-dioxy- α -naphtochinons



und zwar wohl mit zwei Molekülen sehr fest gebundenen Hydratwassers ist.

Morahl.

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen, von G. VORTMANN. (*Monatsh. Chem.* 14, 536—552.)

Es wurden mit weinsaurem Alkali und überschüssiger Natronlauge versetzte Metallsalzlösungen der Elektrolyse unterworfen. Zink scheidet sich bei einer Stromdichte von 0.3–0.6 Ampère als grauer, gut haftender Überzug auf der Kathode ab, gleichviel ob wenig oder viel Natronlauge angewandt wurde. Auch Eisen scheidet sich als gut haftender Niederschlag ab. Kobalt jedoch fällt grossenteils als Hydroxyd an der Anode aus. Um eine quantitative Abscheidung des Kobalts als Metall zu erzielen, muss man ausser weinsaurem Alkali eine so konzentrierte Natronlauge anwenden, dass man in der Kälte eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält; ausserdem muss man durch Zusatz von 1–2 g Jodkalium die Bildung von Hydroxyd verhindern. Nickel wird durch mässige Stromstärken: Dichte höchstens = 1.0 Ampère nicht als Metall gefällt. Eine geringe Menge scheidet sich an der Anode als schwarzes Oxyd aus, doch lässt sich die Bildung des letzteren durch Jodkaliumzusatz verhindern. Somit lassen sich Zink, Eisen und Kobalt entfernen, während Nickel in alkalischer Lösung bleibt. Zur Trennung von Zink und Eisen wird mit NaOH und KCN versetzt. Aus der so erhaltenen alkalischen Lösung wird durch den Strom (0.3–0.6 Ampère) nur das Zink auf einer versilberten Kupferscheibe abgeschieden. Kobalt und Nickel werden vom Eisen (Ferriform) getrennt, indem man Ammonsulfat

und Ammoniak in mäßigem Überschuss zugiebt. Mit einer Stromdichte von 0.4–0.8 Ampère scheiden sich Ni und Co als festhaftende Metalle ab, während das Ferrihydroxyd abgespült werden kann. Auffallenderweise färbte sich bei allen bezüglichen Versuchen das Filtrat vom Eisenhydroxyd mit Schwefelammon vorübergehend schön violettrot, dann trat Schwefelabscheidung ein. Der fragliche Körper ist noch nicht untersucht. Kupfer wird vom Eisen ganz wie Ni und Co getrennt, nur verstärkt man zum Schluss den Strom über 0.6 Ampère.

Hofmann.

Polarisation von Platinelektroden in Schwefelsäure, von JAMES B. HENDERSON. (*Proc. Roy. Soc.* 54, 77–82.)

Die Untersuchung ergab, daß die Polarisation mit großen Elektroden konstant und unabhängig von der Stärke der Säure und Stromstärke ist, im Mittel = 2.09 Volt. Der Grad des Sinkens der Polarisation hängt ab von der Zeit der Elektrolyse der Lösung und von der Stromstärke, doch ist stets das Sinken zuerst sehr schnell, bisweilen in der ersten Minute so groß, wie in den nächsten fünf Minuten, und niemals in der ersten Minute geringer als ein Viertel der Polarisation.

Maraht.

Über Dichtungen für Vakuum und Druck, von L. MACH. (*Zeitschr. Instrk.* 13, 428–429.) Verf. empfiehlt als Dichtungsmittel Woods oder Roses Legierung.

Über die Anwendung der Tonschwingungen zur Analyse von Gemischen zweier Gase von verschiedener Dichte, von E. HARDY. (*Compt. rend.* 117, 573–574.)

Diese „akustische“ Gasanalyse beruht auf der Thatsache, daß zwei Orgelpfeifen, welche mit reiner Luft angeblasen denselben Ton geben, in einem Intervall erklingen, falls die eine von ihnen mit einem Gemisch von Luft und einem anderen Gase gespeist wird. Durch Feststellung der Schwingungszahl läßt sich ein Rückschluß auf die Menge des letzteren machen. Der zu den bisherigen Versuchen dienende, sehr empfindliche Apparat, heißt „Formenephon“ und wird zur Erkennung und Untersuchung der schlagenden Wetter in den Bergwerken verwandt.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Untersuchung von Kupfersulfat, von JOHN RUFFLE. (*The Analyst* 18, 279–281.)

Über Legierungen, von KNOERTZER. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] 9, 731–735.)

Ein Bericht über den Fortgang der Untersuchungen von ROBERTS-AUSTEN. (*Engineering* April-Mai 1893) betreffend die These: „daß der Einfluß geringerer Mengen von Unreinigkeiten auf die mechanischen Eigenschaften eines Metalles im Atomvolumen der beigemengten Substanz proportional“ ist. Frühere Untersuchungen beschäftigten sich in dieser Richtung mit Gold und Eisen; dieselben sind jetzt auf das Kupfer ausgedehnt worden. Vergl. hierzu: *Diese Zeitschr.* 458.

Rich. Jos. Meyer.

Über einige Eigenschaften der Bleioxyde, von A. BONNET. (*Compt. rend.* 117, 518–519.)

Wird Baumwolle mit bleisaurem Alkali gebeizt und mit viel Wasser gewaschen, so scheidet sich Bleidioxyd auf der Faser ab, welches dieselbe stark greift. Unter denselben Bedingungen scheiden alkalische Bleioxydlösungen Bleidioxyd ab, welches mit verschiedenen Pflanzenfarbstoffen farbige Lacke auf der Faser erzeugt. Auch die meisten anderen Metalloxyde lassen sich in der Hitze aus

ihren neutralen Salzen mittels der Bleioxydbeize auf der Faser niederschlagen und geben dort charakteristische, sehr empfindliche Farbenreaktionen.

Rich. Jos. Meyer.

Zur Fabrikation von Sauerstoff aus Calciumplumbat, von G. KASSNER.
(*Chem.-Ztg.* 17, 1242.)

Über die Schwefelwasserstoffgärung im Schwarzen Meere und den Odessaer Limanen, von N. ZELINSKY. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 298--303.) *Brauner.*

Analyse des Alexeiewschen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle, von N. SAYTZEFF.
(*Journ. pr. Chem.* 48, 518—521.) *Hofmann.*

Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer, von K. NATTERER,
3. Reise S. M. Schiffes „Pola“ im Jahre 1892. (*Monatsh. Chem.* 14, 624---673.)

In den oberflächlichen Schichten des Meeres fand Verfasser durchschnittlich 0.002 g pro Liter organischer Substanz, wahrscheinlich Stearin- und Palmitinsäure sowie Glycerin. Im Zusammenhange damit steht das Auftreten von Petroleum namentlich in den tieferen Schichten. Wie schon früher, wurde auch jetzt keine freie Kohlensäure gefunden, selbst nicht in dem an verwesenden organischen Substanzen reichen Meeresgrunde. Es erklärt sich dies aus der gleichzeitigen Bildung von Ammoniak beim Verwesungsprozesse. Diese Bildung von kohlensaurem Ammon scheint eine sehr wichtige Rolle zu spielen in Bezug auf die Abscheidung von geformtem kohlensauren Kalk und geformter Kieselsäure bei lebenden Organismen, als auch in Bezug auf die Bildung teils lehmartiger, teils steinharter Niederschläge auf dem Meeresgrunde. Der Bromgehalt im Bereiche des Nilwassers sinkt von 0.007 % für Oberflächenwasser in einer Tiefe von 20 m bereits auf 0.0049 % herab. Auffallend ist das Minimum des Bromgehaltes an der afrikanischen Küste westlich von Alexandrien. Salpetrige Säure tritt im allgemeinen am reichlichsten auf nahe über dem Meeresgrund und einige hundert Meter unter der Meeresoberfläche. Die dem Meeresgrund selber entnommenen Wasserproben sind etwas ärmer, während die Oberfläche bis zu 50 m Tiefe so gut wie frei von salpetriger Säure war. Mit wenigen Ausnahmen weist das Meer in allen Tiefen noch ebenso viel Sauerstoff auf als der durch die Temperatur des Wassers und den Luftdruck beherrschten Oberflächenabsorption entspricht, ein Beweis, daß der insbesondere auf dem Meeresgrunde verbrauchte Sauerstoff durch die bis in die größten Tiefen reichenden Meeresströmungen immer wieder erneuert wird. *Hofmann.*

Mikrochemische Notizen, von A. STRENG. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 1, 49—50.)

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Ammoniak wird ein Tropfen der betreffenden Lösung mit Ätzkali versetzt und derselbe nebst einem frei daneben liegenden Tropfen Platinchlorid mit einem Uhrglas bedeckt.

Zur mikrochemischen Fällung mit H_2S wird ein Tropfen der Lösung nebst einem Tropfen Na_2S -Lösung, welcher erstere aber nicht berühren darf, mit einem Uhrglas bedeckt und das Na_2S mit HCl in Berührung gebracht.

E. Weinschenk.

Mineralogie und Krystallographie.

neues Mineral von Bamle, von L. MICHEL. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], 16, 38—40.)

In dem derben Apatit von Ödegaarden, Bamle, finden sich kleine Knoten, die aus einem radialschuppigen farblosen Mineral der Zusammensetzung $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ bestehen. Das Mineral, welches monoklin krystallisiert optisch vom Bobierit verschieden ist, erhält den Namen Hautefeuillit.

E. Weinschenk.

es über den Chloromelanit, von A. DAMOUR. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], 16, 57—59.)

Der Chloromelanit ist nur eine eisenoxydreichere Varietät des Jadeit, was optisch nachgewiesen wird.

E. Weinschenk.

läufige Mitteilung über Schneekristalle, von A. NORDENSKIÖLD. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], 16, 59—74.)

r Franckit, ein neues Erz aus Bolivia, von A. W. STELZNER. (*Jahrb. Mineral.* [1893], 2, 114—124.)

Auf den Zinnerzgängen von Animas, südöstlich von Chocaya, Depart. si, Bolivia, kommt in ziemlicher Menge ein „Elicteria“ genanntes, feineriges, concentrisch strahliges Erz vor. Dasselbe ist schwärzlichgrau, glänzend, mild ins Geschmeidige, spaltbar nach einer Richtung sehr vollkommen; Härte $2\frac{3}{4}$, spezifisches Gewicht bei $21^\circ = 5.55$. Die Analyse von WINKLER ergab die Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{S}_6 + \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_6$, wozu noch Germanium und etwas Silber kommen. Das Mineral erhält den Namen Franckit.

E. Weinschenk.

r den Kylindrit, von A. FRENZEL. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 2, 125—128.)

Auf der Grube Mina Sta. Cruz bei Poopó in Bolivia fand sich eine Stufe kleinen cylinderförmigen Krystallen von schwärzlich bleigrauer Farbe. Die sind aus Schalen aufgebaut, mild ins Spröde, Härte = 2.5—3, spezifisches Gewicht 5.42. Die chemische Analyse ergibt die Formel $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_6 + 3(\text{PbSn}_2\text{S}_5)$. Verfasser nennt das Mineral nach seiner Form Kylindrit.

E. Weinschenk.

ogolith von Cornwall, von H. A. MIERS. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 2, 174—176.)

r Bразилit, von E. HUSSAK. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 1, 89.)

Nach einer Analyse von C. W. BLOMSTRAND ist der monokline Bразилit monoxyd. Die Analyse ergab: ZrO_2 96.52; SiO_2 0.70; Al_2O_3 0.43; Fe_2O_3 0.41; 0.55; MgO 0.10; Alkalien 0.42; Glühverlust 0.89.

E. Weinschenk.

r die isomorphe Schichtung und die Stärke der Doppelbrechung im Epidot, von W. RAMSAY. (*Jahrb. Mineral.* [1893], 1, 111—122.)

Formel der Turmaline, von A. KENNGOTT. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 2, 71.)

mmensetzung des Helvin, Danalith, Basisfläche des Quarzes und oktaedrischen Granat von Elba, von A. KENNGOTT. (*Jahrb. Mineral.* [1893], 2, 72—74.)

Die Analysen des Danalith und des uralischen Helvin führen zu der Formel $3(2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{RS}$, worin $\text{R} = \text{Fe}, \text{Be}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ist.

E. Weinschenk.

Über eine eigenartige Kalksteinbildung in doleritischen Verwitterungsprodukten, von AD. LIEBRICH. (*Jahrb. Mineral.* [1893], 2, 75—78.)

Über die natürlichen Manganoxyde (3. Teil). **Manganite, Hausmannite und Braunite**, von A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* [1893], [3] 9, 650—661.)

Aus der Analyse des Manganits von Ilefeld (Harz) wird geschlossen, daß dieses Mineral sich im Beginn einer Zersetzung befindet, deren Ziel die Bildung eines pseudomorphen Pyrolusits ist und daß die Formel $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ desselben in $\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufzulösen ist. Auch die Zusammensetzung des Hausmannit (von Ilmenau) entspricht der Formel $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{MnO}$, in der das Manganoxydul teilweise durch Zinkoxyd ersetzt sein kann. (Eine Probe enthielt 8.6 % ZnO .) Die Braunite schließlich können nach den Untersuchungen von GORGEU, im Zusammenhang mit denen von RAMMELBERG und DAMOUR als saure Salze von der allgemeinen Form $(\text{MnSi})\text{O}_2 \cdot \text{RO}$ angesehen werden, wo R vorwiegend Mangan ist. Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 322.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über das Vorkommen von Gismondin in den Drusen eines Basaltes aus der Umgegend von Saint-Agrève (Ardèche), von F. GONNARD. (*Compt. rend.* 117, 590—592.)

Analyse einer vanadinhaltigen Steinkohle, von A. MOURLOT. (*Compt. rend.* 117, 546—548.)

Die Steinkohle enthielt 0.24 %, ihre Asche 38,5 % Vanadinsäure. Vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 481. *Rich. Jos. Meyer.*

Petrographisch synthetische Mitteilungen, von J. MOROZEWICZ. (*Jahrb. Mineral.* [1893] 2, 42—51.)

Ein Gemenge von 80 g einer Mischung von $2(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSO}_4)$ $3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4)$ wurde mit 17 g FeSiO_3 , 8 g CaSiO_3 und 5 g K_2SiO_3 nebst wenig eisenhaltigem CaS in einem Chamottetiegel in dem Kanal eines SIEMENS'schen Glasofens 8 Tage lang bei Rotglut erhalten. Es bildete sich eine dunkelbraune poröse Schmelze, in welcher im Dünnschliff reichlich himmelblaue, durchsichtige Kryställchen von Hauyn, sowie kleine braungelbe Nadeln, vielleicht einem rhombischen Pyroxen angehörig, beobachtet werden konnten. Bei höherer Temperatur werden die Krystalle von Hauyn wieder aufgelöst und es bilden sich an ihrer Stelle Plagioklas und Nephelin.

300 g einer Mischung von 77.9 % SiO_2 , 12 % Al_2O_3 , 1.3 % FeO , 0.8 % CaO , 0.13 % MgO , 3.3 % K_2O , 4.6 % Na_2O (entsprechend der Zusammensetzung eines isländischen Liparits) wurden mit 1 % Wolframsäure in einem Chamottetiegel 31 Tage lang bei lichter Rotglut gehalten. Unter dem Mikroskop erkennt man in der porösen, schlierigen Schmelze Anhäufungen winziger dihexaedrischer Krystalle von (?) Quarz, sowie kleine sechsseitige Täfelchen von Biotit nebst kleinen Leisten, welche vielleicht Sanidin sind. Mit höherem Gehalt an Wolframsäure ergab sich keine Krystallisation. Ohne Wolframsäure zwei Wochen lang ebenso erhitzt, bildeten sich in dem Gemenge kleine Tafeln von Tridymit nebst stark doppelbrechenden Nadeln. *E. Weinschenk.*

Künstlicher Periklas, von E. MALLARD. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], 16, 18—19.)

Auf weißlichen festen Krusten, welche aus den Stäfsfurter Öfen stammen, sitzen kleine durchsichtige Oktaeder, welche chemisch und physikalisch mit Periklas identifiziert werden konnten. *E. Weinschenk.*

Künstliche Darstellung von Rutil, von L. MICHEL. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], 16, 37—38.)

Ein Teil Titaneisen und zweieinhalb Teile Pyrit einige Stunden im Graphittiegel bei 1200° geglüht, geben eine krystalline Masse, welche leicht spaltbar ist und aus Magnetkies besteht. Die Masse ist voll von Blasenräumen, auf deren Wänden kleine Rutilkrystalle sitzen. Diese sind von tiefblauer Farbe, welche aber beim Erhitzen in oxydierender Atmosphäre in Rot übergeht.

E. Weinschenk.

Künstliche Darstellung von Agirin, von HELGE BÄCKSTRÖM. (*Bull. soc. franç. d. Min.* [1893], 16, 130—133.)

Leucitophyr vom Perlerkopf am Laacher See wurde geschmolzen und drei Tage bei Dunkelrotglut erhalten. Es bildeten sich dabei neben Mikrolithen von Oligoklas und etwas Nephelin kleine gelbe Krystalle eines Pyroxens, welche mit dem sogenannten „Ägirin-Augit“ übereinstimmen. Wurde ein Gemenge von Quarz, Eisenoxyd und Natriumkarbonat im Verhältnis $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ebenso behandelt, so entstanden kleine Nadelchen von Ägirin. E. Weinschenk.

Bücherschau.

Physikalisch-chemische Methoden, von Dr. J. TRAUBE, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin. 234 Seiten und 97 Abbildungen im Text. Hamburg und Leipzig, Verlag von LEOPOLD VOSS. Preis 5 Mk.

Es mag dahin gestellt bleiben, ob ein wirkliches Bedürfnis nach einem Buche dieser Richtung namentlich nach dem Erscheinen von GERH. KRÜSS *Specielle Methoden der Analyse* und OSTWALDS *Handbuch der physiko-chemischen Messungen* noch vorlag, da ja beide Werke im wesentlichen den gleichen Zweck verfolgen, wie das hier zu besprechende, und auch hinsichtlich der Abgrenzung des Stoffes mit ihm vielfach übereinstimmen, wie schon eine Vergleichung der Inhaltsverzeichnisse zeigt.

Der Verfasser unseres Buches beabsichtigt in erster Linie, dem auf organisch-chemischem Gebiete Arbeitenden eine Anleitung zur Anwendung derjenigen physikalisch-chemischen Methoden zu geben, welche in neuerer Zeit für diesen Zweig der Chemie grössere Bedeutung erlangt haben, und will darum die besten Methoden „bis in die kleinsten Einzelheiten so ausführlich als irgend möglich behandeln“. Im Hinblick hierauf könnte die Darstellung des Stoffes mitunter noch etwas breiter und bestimmter gehalten gewünscht werden; auch lassen die zahlreichen Abbildungen, die ja das Verständnis wesentlich erleichtern, in einzelnen Fällen nicht nur hinsichtlich der Schönheit, sondern auch der Richtigkeit der Zeichnung zu wünschen übrig. So sind z. B. in Fig. 13 und namentlich Fig. 17 Röhren, die notwendig offen sein müssen, geschlossen, bezw. verschmolzen dargestellt. Dergleichen kleine Mifsstände werden bei praktischem Gebrauche des Buches am ehesten entdeckt und dann abgestellt werden können, wie ja alle derartigen, für die Praxis geschriebenen Leitfaden der Feuerprobe der Erfahrung bedürfen und durch sie gewinnen. Für das vorliegende Werk wird sich hierbei namentlich ein noch bestimmteres Eingehen auf die in der Vorrede hervorgehobene Eigenart als nützlich erweisen.

Die beigegebenen litterarischen Nachweise sind für ein weiteres Eindringen in das Gebiet sehr förderlich.

Karl Seubert.

BECHHOLDS Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin. Bearbeitet von A. VELDE, W. SCHAUF, G. PULVERMACHER, L. MEHLER, V. LÖWENTHAL, C. ECKSTEIN, J. BECHHOLD und G. ARENDS. Frankfurt a. M. Verlag von H. BECHHOLD. 1894. Preis brosch. Mk. 14.40, geb. Mk. 16.—.

Wenn dieses Handlexikon auch nicht speziell ein anorganisches Werk ist, so sei dennoch auf das Erscheinen desselben auch an dieser Stelle hingewiesen, da dieses Buch vielleicht doch manchem Leser dieser Zeitschrift willkommen sein wird. Ich kann den Besitz dieses naturwissenschaftlichen Lexikons als angenehm und nützlich um so mehr empfehlen, als ich in den letzten Wochen bei absichtlich häufig vorgenommenen Proben durch Nachschlagen in BECHHOLDS Handlexikon fast immer befriedigende, wenn auch nur kurze Auskunft fand.

Krüss.

GRAHAM-OTTOS Lehrbuch der Chemie. Bd. I, Abteil. III. Unter Mitwirkung von A. ARZBUNI-Aachen, J. W. BRÜHL-Heidelberg, A. HORSTMANN-Heidelberg, G. KRÜSS-München, W. MARCKWALD-Berlin, R. PRIBRAM-Czernowitz, O. SCHÖNROCK-Berlin, herausgegeben von H. LANDOLT. Erste Hälfte. Braunschweig. Verlag von FR. VIEWEG und Sohn.

Die mit dieser Lieferung begonnene dritte Abteilung des ersten Bandes bringt in einer Reihe von Monographien die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der Körper. Dadurch, daß jedes Kapitel einem Spezialisten zur Bearbeitung überlassen wurde, ist eine eingehendere Bearbeitung möglich geworden, als sie ein Einzelner vermocht hätte: wünschenswert wäre aber auch gewesen, wenn der Verleger durch diese Einrichtung eine raschere Fertigstellung des sich nun schon durch eine Reihe von Jahren hinziehenden ersten Bandes erreicht hätte.

Die vorliegende Lieferung enthält: Krystallformen von A. ARZBUNI, Raumerfüllung von A. HORSTMANN, Innere Reibung von RICHARD PRIBRAM. In jeder dieser Einzelabteilungen ist der Autor sichtlich bemüht gewesen, alles vorhandene Material sorgfältig zusammenzutragen und zu einem übersichtlichen Ganzen zu gestalten, so daß dieselben ein zuverlässiges Nachschlagewerk für das betreffende Gebiet bilden. Die bei weitem am umfangreichste Abteilung über Krystallform von A. ARZBUNI ist außerdem durch Nachträge vervollständigt, wobei aber das bemerkt werden muß, daß manche dieser Nachträge wohl noch in dem Haupttext dieser Abteilung hätten untergebracht werden können.

J. Thiel.

Physikalische Chemie der Krystalle, von ANDRÉAS ARZBUNI. Braunschweig. Verlag von FR. VIEWEG und Sohn. Preis Mk. 7.50.

Das vorliegende Buch ist ein Sonderabdruck aus GRAHAM-OTTO'S *Ausführlichem Lehrbuch der Chemie*, I. Bd. 3. Abteil. 1. Hälfte, deren Erscheinen soeben von Herrn Prof. JOHANNES THIELE besprochen ist. Das besondere Erscheinen dieses Teiles wird ohne Zweifel von mancher Seite mit Freuden begrüßt werden, denn das Studium der physikalischen Chemie der Krystalle besitzt für Chemiker, Mineralogen und Krystallographen wachsendes Interesse.

Krüss.

Neubestimmung des Atomgewichts von Baryum.

Zweite Abhandlung.

Analyse von Baryumchlorid.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.¹

Inhaltsverzeichnis: Einleitung. — Eigenschaften des Baryumchlorids. — Darstellung des Materials. — Verhältnis von Chlorbaryum zu Baryumsulfat. — Löslichkeit von Silberchlorid. — Verhältnis der Chloride von Silber und Baryum. — Verhältnis von metallischem Silber zu Chlorbaryum. — Atomgewicht des Baryums.

Einleitung.

Zugleich mit der kürzlich erschienenen Untersuchung über Baryumbromid² wurden ähnliche Analysen von Chlorbaryum ausgeführt. Diese Versuche waren wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser weit komplizierter, als die früheren Bestimmungen; man mußte deshalb die vorliegende Abhandlung, die wohl zuerst hätte erscheinen können, notwendig hintansetzen. Auch die jetzt vorliegenden Resultate bestätigten den hohen Wert für das Atomgewicht des Baryums, 137.43, den die frühere Untersuchung über Brombaryum geliefert hatte.

Die Wage und Gewichte, sowie alle Vorsichtsmafsregeln bezüglich der Wägungen sind schon im Einzelnen beschrieben worden.³ Die früher gemachten Bemerkungen über die Konstanz der Gewichte, sowie die mannigfachen Vergleichen mit dem Normalgewicht von Washington gelten natürlich mit gleicher Kraft für die vorliegende Arbeit. Am Schlusse der zweijährigen Untersuchung wurden die Gewichte abermals verglichen, und es zeigte sich überraschenderweise, daß sie in ihren relativen Werten konstant geblieben waren.

Folgende Atomgewichte für verschiedene Elemente sind bei vorliegender Untersuchung angenommen.:

Sauerstoff =	16.000	Wasserstoff =	1.0075
Brom =	79.955	Silber =	107.930
Chlor =	35.456	Schwefel =	32.065

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

² *Diese Zeitschr.* 3, 441; 4, 160; *Amer. Acad. Proc.* 28, 1; 29, 55.

³ *Diese Zeitschr.* 3, 445.

Eigenschaften des Baryumchlorids.

Die Eigenschaften des Chlorbaryums sind so wohlbekannt, daß sie nur wenig weiterer Beschreibung bedürfen.¹ Die farblosen flachen Tafeln des rhombischen Systems enthalten, wie allgemein bekannt, zwei Moleküle Wasser zugleich mit dem gewöhnlichen geringen Überschufs. Die Hälfte dieses Wassers wird bei 60—65° abgegeben,² und der Rest bei etwas höherer Temperatur. Alles Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur an gewöhnlicher feuchter Luft wieder aufgenommen. Nach FILHOL³ besitzen die Krystalle das specifische Gewicht 2.66, während sie nach JOULE und PLAYFAIR,⁴ SCHIFF⁵ und SCHROEDER⁶ ein specifisches Gewicht von etwa 3.05 besitzen. Diese große Abweichung ist zu bedeutend, um vernachlässigt zu werden, deshalb führte ich eine Neubestimmung aus.

Der zur Bestimmung des specifischen Gewichtes benützte Apparat war dem früher beschriebenen⁷ ähnlich, auch verwandte man wieder Toluol als zu verdrängende Flüssigkeit. 5.701 g (in Luft) gepulvertes krystallisiertes Chlorbaryum verdrängten: 1.5864 g Toluol bei 24°, oder 1.8408 g Wasser von 4°. Demnach ist das gesuchte specifische Gewicht 3.097. Der Grund wenigstens für einen Teil der Abweichung läßt sich unzweifelhaft im Einschluss wechselnder Mengen von Mutterlauge in den Krystallen finden.

Das specifische Gewicht des wasserfreien Chlorbaryums ist weit genauer bestimmt worden. Nach QUINCKE⁸ ist der Wert dieser Konstanten 3.851 bei 0°, nach FAVRE und VOLSON⁹ 3.844 bei 17° und nach SCHROEDER¹⁰ 3.879 bei 4°. Obwohl ohne Zweifel das Mittel aus diesen Werten für den vorliegenden Zweck genügt haben würde, wurde eine neue Bestimmung ausgeführt, sowohl um die früheren Bestimmungen durch die vorliegende Untersuchung zu

¹ Siehe GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) III, 658; ebenso WATT's *Dictionary* (Muir) I, 441, u. a.

² LESCOEUR, *Compt. Rend.* 104, 1511.

³ GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) l. c.

⁴ *Chem. Soc. Mem.* 2, 401; 3, 57, 199.

⁵ *Lieb. Ann.* 108, 21.

⁶ *Jahresbericht* (1879) S. 31.

⁷ *Diese Zeitschr.* 3, 454.

⁸ GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) III, 659.

⁹ Ebenda.

¹⁰ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1878), S. 2131.

kontrollieren, als auch um als Grundlage für die Reduktion auf den leeren Raum zu dienen.

4.8620 g (in der Luft) Chlorbaryum, die bei 220° bis zu konstantem Gewicht getrocknet waren, nahmen bei 24° den gleichen Raum wie 1.2608 g Wasser, auf 4° reduziert, ein. Demgemäß ist das spezifische Gewicht des Chlorbaryums unter diesen Umständen = 3.856, ein Wert, welcher im Wesentlichen mit den oben angegebenen übereinstimmt.

Auch in diesem Falle, wie beim Brombaryum, ist die Frage, ob das Krystallwasser bei Rotglut völlig ausgetrieben wird, von der höchsten Wichtigkeit. Allen früheren Versuchen lag die Annahme zu Grunde, daß dieses der Fall ist, ohne daß man versucht hätte, die entgegengesetzte Annahme zu widerlegen. Das erste Hindernis bei sorgfältiger Untersuchung dieses Problems ist die Zersetzung des Chlorbaryums an der Luft bei hohen Temperaturen. MABIGNAC'S Angabe, daß das Salz bei dunkler Rotglut geglüht werden kann, ohne eine Spur von Chlor zu verlieren, wurde nach Versuchen als nicht zutreffend befunden. Chlorbaryum verliert bei mäßigem Glühen an der Luft fast ebensoviel Halogen wie das Bromid.² Es war deshalb zur Ermittlung des wirklichen Chlorbaryumgewichtes, sobald das Salz auf diese Weise geglüht war, stets erforderlich, die Menge an Baryumhydroxyd und Baryumkarbonat zu ermitteln, die in der Lösung des geglühten Salzes vorhanden war. Zum Auflösen erwandte man reines ausgekochtes Wasser, das nur in Platin dargestellt war; als Indikator dienten Phenolphthalein und Methylorange. Naturgemäß würde ein Verlust von 0.00355 g Chlor einer Korrektur von + 0.00055 g für das Gewicht des Chlorbaryums entsprechen, wenn die alkalische Erde in Form des Karbonats vorliegt, von + 0.00185 g, wenn sie als Hydroxyd, oder einer Korrektur von + 0.00275 gr entsprechen, wenn die Erde in Form von Oxyd vorhanden ist. Da es einigermaßen unsicher ist, ob die Menge, die durch Phenolphthalein bestimmt wird, im trockenen Zustande in Wirklichkeit in Form des Hydroxydes existiert, und nicht in Form des Oxydes, so wurde das Mittel aus den zwei letzten Zahlen, 0.0023 g, im folgenden angenommen. Beim Baryumbromid wurde diese Korrektur für das Hydroxyd berechnet. In jedem Falle sind die Korrekturen so sehr gering, daß der mögliche Fehler, der bei

² *Lieb. Ann.* 68, 215; 106, 165.

³ SCHULTZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 21, 407.

Einhaltung beider Berechnungsarten unterläuft, nur äusserst unbedeutend ist. Ein weiterer möglicher Fehler von etwa der gleichen Grösse lässt sich in der Thatsache finden, dass reines Baryumkarbonat nicht völlig ohne Einwirkung auf Phenolphthalein ist.

Um das Verhalten des Chlorbaryums bei allmählich steigender Hitze zu beobachten, wurden Proben von sehr reinem Material vermittelst einer BERZELIUS-Weingeist-Lampe auf mannigfach wechselnde Temperaturen erhitzt und schliesslich auf Rotglut gebracht. Dann wurden die Rückstände in Wasser gelöst und die alkalimetrischen Korrekturen ermittelt und in der vorher beschriebenen Weise angewandt. Im folgenden sind die experimentellen Daten angegeben.

1) 3.17 g reines Chlorbaryum, welche (12 Stunden lang) bei $260^{\circ} \pm$ bis zu konstantem Gewicht getrocknet waren, verloren beim Erhitzen auf etwas über 300° 0.27 mg, weitere 0.18 mg beim Erhitzen auf etwa 450° , und beim Glühen bei mittlerer Rotglut noch 0.30 mg. Um das nach Auflösen des Salzes gefundene Baryumhydroxyd zu neutralisieren, waren etwa 0.4 ccm titrierter Salzsäure erforderlich. Da 1 ccm dieser Lösung 1 mg Silber entsprachen, so ist ersichtlich, dass die Korrektur, die dem Gewicht des Chlorbaryums hinzugefügt werden muss, 0.09 mg betrug.

2) Etwa 3 g bei 400° getrocknetes Chlorbaryum erlitten beim Erhitzen zur Rotglut keinen Gewichtsverlust. Die alkalimetrische Korrektur betrug +0.12 mg.

3) Etwa 5.0 g bei 400° getrocknetes Chlorbaryum verloren beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.17 mg. Die alkalimetrische Korrektur, welche dem Gewicht des Chlorbaryums hinzuzufügen war, betrug 0.12 mg.

4) 5.46 g bei 250° getrocknetes Chlorbaryum verloren beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.66 mg, wovon 0.22 mg vorher durch die alkalimetrische Korrektur berechnet waren.

5) Eine Wiederholung von Versuch 4 ergab einen Verlust von 2.0 mg zwischen 250° und dunkler Rotglut, während nur 0.10 mg dieser Menge der gefundenen alkalischen Erde entsprachen.

6) Etwa 4.0 g verloren zwischen 300° und dunkler Rotglut 1.20 mg, wobei die alkalimetrische Korrektur nur 0.06 mg betrug.

7) 2.61 g bei 300° getrocknetes Chlorbaryum verloren nach dem Glühen bis zu heller Rotglut in einem Stickstoffstrom 0.40 mg. 0.15 mg dieses Verlustes waren durch das Eintreten von Sauerstoff für Chlor hervorgerufen.

8) 6.37 g Chlorbaryum, das bei 200° getrocknet war, verloren nach dem Erhitzen auf 300° 1.75 mg Wasser, und weitere 1.30 mg nach teilweisem Schmelzen bei heller Rotglut in einem Stickstoffstrom. Die alkalimetrische Korrektur betrug +0.74 mg.¹

9) 3.6 g bei 300° getrocknetes Chlorbaryum verloren nach dem Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.32 mg, wovon nur 0.04 mg von einem Verlust an Chlor herrührten.

¹ Siehe Seite 112 dieser Abhandlung.

10) 3.11 g Chlorbaryum, welches durch Trocknen von grossen klaren Kristallen bei 160° dargestellt war, verloren beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.70 mg. Die alkalimetrische Korrektion betrug 0.29 mg.

11) 2.65 g auf dunkle Rotglut erhitztes Salz verloren nach weiterem Erhitzen auf helle Rotglut 0.17 mg. Die alkalimetrische Korrektion betrug +0.25 mg.

12) 1.5 g auf 200° erhitztes Salz verloren 1.0 mg beim Schmelzen in trockenem, reinem Salzsäurestrom. In der konzentrierten Lösung des Rückstandes fand man keine Spur von Alkali oder Säure, indes machte der Zusatz von 0.10 ccm $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäure die neutrale Lösung merklich sauer gegen Methylorange.

13) 5.36 g bei dunkler Rotglut getrocknetes Salz verloren beim Schmelzen in Chlorwasserstoff bei heller Rotglut nicht an Gewicht. Der Rückstand war völlig neutral.

14) 3.92 g bei dunkler Rotglut getrocknetes Salz verloren beim Schmelzen in Chlorwasserstoff 0.13 mg. Die Hitze war so gross, dass der Tiegel angegriffen wurde.

15) 4.28 g Chlorbaryum, das bei dunkler Rotglut getrocknet war, nahm beim teilweisen Schmelzen in Chlorwasserstoff um 0.23 mg zu. Diese Probe, wie auch die vorherige, war absolut neutral.

In folgender Tabelle sind alle Daten auf eine gemeinsame Grundlage reduziert:

Einwirkung von Hitze auf Baryumchlorid.

No. des Versuchs	Etwa 200°	Etwa 250°	Etwa 300°	Etwa 400°	Dunkle Rotglut	Helle Rotglut	In HCl geschmolzen
	%	%	%	%	%	%	%
1		+0.021	+0.012	+0.006	-0.003		
2				-0.004	-0.004		
3				+0.001	-0.002		
4		+0.009			-0.004		
5		+0.038			-0.002		
6			+0.029		-0.002		
7			+0.014			-0.006	
8	+0.036		+0.009			-0.011	
9			+0.008		-0.001		
10	+0.013				-0.009		
11					-0.003	-0.010	
12	+0.066						0.000
13					0.000		0.000
14					+0.003		0.000
15					-0.005		0.000
Mittel	+0.038	+0.023	+0.014	+0.001	-0.003	-0.009	0.000

Das wirkliche Gewicht des Chlorbaryums wurde stets unter Hinzufügen der alkalimetrischen Korrektur zu dem zuletzt gefundenen Gewicht berechnet, hiernach das prozentische Plus und Minus im Gewicht für jede Temperatur ermittelt und an entsprechender Stelle in der Tabelle eingefügt.

Die Schwankungen in den bei niederen Temperaturen zurückgehaltenen Wassermengen sind wahrscheinlich zumeist durch den wechselnden hygroskopischen Zustand der Atmosphäre während der Zeit des Trocknens, sowie ferner durch Ungenauigkeiten in den verzeichneten Temperaturen verursacht.

Notwendigerweise sind folgende drei Gesichtspunkte für die Bestimmung des wahren Chlorbaryumgewichtes, das die Grundlage für obige Tabelle liefert, als maßgebend zu betrachten: Man kann erstens ausgehen vom Gewicht des bei dunkler Rotglut geglühten Salzes plus der alkalimetrischen Korrektur (Versuch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 und 10), zweitens vom Gewicht des bei heller Rotglut geglühten Salzes plus der gleichen Korrektur (Versuch 7, 8 und 11) und drittens vom Gewicht des in Chlorwasserstoff geschmolzenen Salzes ohne jegliche Korrektur (Versuch 12, 13, 14 und 15). Eine Vergleichung der Resultate von Versuch 11, 13 und 15 mit allen früheren Versuchen genügt, um zu zeigen, daß die drei Grundlagen nahezu, wenn nicht ganz identisch sind; mit anderen Worten, daß Chlorbaryum, das bei dunkler Rotglut, oder sogar bei 400° getrocknet war, beim Erhitzen nahezu auf 900° keine wesentliche Menge an Wasser verliert. Nichtsdestoweniger scheint das sogenannte wasserfreie Salz unter 400° — und das ist etwa der Punkt, bei dem das Salz Anzeichen partieller Zersetzung zu zeigen beginnt — sehr merkliche Mengen an Wasser zurückzuhalten.

Die Schlussfolgerung bezüglich der Verjagung des Wassers aus dem Baryumchlorid ist so bedeutsam, daß es wünschenswert erschien, sie noch in anderer Weise zu beweisen. Demgemäß führte man zwei Bestimmungen des Krystallwassers an vollkommen homogenem gepulvertem reinem Chlorbaryum nach zwei verschiedenen Methoden aus.

16) Bei der ersten Analyse wurden 3.10784 g (im leeren Raum) der pulverisierten Krystalle bei mittlerer Rotglut mittelst einer Weingeistlampe bis zum konstanten Gewicht von 2.64851 g (im leeren Raum) getrocknet und im Vakuum über Phosphorsäure-Anhydrid erkalten gelassen. Die Lösung dieses Salzes erforderte 1.00 ccm Salzsäure (von welcher 1 ccm 1 mg Silber entsprach), um sie gegen Phenolphthalein neutral zu machen, und 0.85 ccm mehr, um den Neutralisationspunkt bezüglich Methylorange zu erreichen. Daraus er-

iebt sich die alkalimetrische Korrektion = 0.00025 g und nach Hinzufügung dieses Gewichtes zu dem beobachteten Gewicht des getrockneten Salzes findet man als wirklichen Prozentgehalt an Wasser, das in den ursprünglichen Krystallen vorhanden ist: 14.7717 %.

17. Ferner wurden 5.02356 g (im leeren Raum) der gleichen Probe in einem Platintiegel bei etwa 400° vermittelt einer Weingeistlampe getrocknet und danach in einem doppelten Tiegel in einem Strom von reinem, trockenem Chlorwasserstoffgas geschmolzen. Das konstante Entweichen von Chlorwasserstoff war genügend, um einer Absorption von Schwefelsäure aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases vorzubeugen, und somit war es möglich, diese als Wärmequelle zu benutzen. In der That ist die höchste Temperatur, die man mit Hilfe eines starken Bunsenbrenners erreichen kann, erforderlich, um das Salz zu schmelzen. Nach dem Schmelzen wog das Salz 4.28148 g (im leeren Raum), also 14.7720 % verloren.

Diese Resultate (14.7717 und 14.7720) stimmen innerhalb der Grenzen der wahrscheinlichen Versuchsfehler mit einander überein; es hat sich demgemäß eine sehr befriedigende Bestätigung für die obige Schlussfolgerung ergeben. Somit ist auch das Baryumchlorid eine genügend definierbare Verbindung, um eine sehr befriedigende Grundlage für die Bestimmung des Baryumatomgewichts abzugeben.

Die übrigen Eigenschaften des Salzes — seine Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol, das spezifische Gewicht seiner Lösung und derart mehr — sind von GAY-LUSSAC, GERLACH, KARSTEN, OPP, MULDER und manchen anderen studiert worden, weshalb weitere Bemerkungen darüber unnötig sind.

Darstellung des Materials.

Baryumchlorid. — Die leichte Krystallisationsfähigkeit des Chlorbaryums durch Zusatz von Alkohol zu einer konzentrierten wässrigen Lösung des Salzes ergibt eine wunderbare Methode zur Herstellung von reinem Baryumchlorid. Diese Krystallisationsmethode wurde bei der Darstellung des reinen Salzes, das bei den vorläufigen Versuchen zur Verwendung kam, ausgiebig benutzt; doch ist es unnötig, bei den Einzelheiten der Darstellung länger zu verweilen. Die spektroskopische Prüfung der Reinheit des Salzes ist schon ausführlich beschrieben worden.¹ Die reinsten Proben Chlorbaryum, die in den Endversuchen benutzt wurden, waren nach drei Methoden dargestellt. Nach der ersten wurde, nachdem das Salz zwei- oder dreimal aus Wasser umkrystallisiert war, dasselbe fünfmal hintereinander durch Zusatz starker reiner Salzsäure zu seiner kon-

¹ Diese Zeitschr. 3, 447.

zentrierten wässerigen Lösung gefällt. Jedesmal wurde die Mutterlauge völlig abgegossen und die Krystalle sorgfältig getrocknet. Der letzte Niederschlag wurde dann in Wasser gelöst und zweimal nacheinander vermittelst reinsten Alkohols wieder gefällt. Diese und die folgenden Operationen wurden in Platingefäßen durchgeführt. Ein Teil des so dargestellten Salzes (Ia) wurde für die Analysen 22, 25, 31 und 32 benutzt. Der Rest des krystallinischen Pulvers wurde viermal mit reinem Alkohol an der Saugpumpe ausgewaschen, getrocknet, geglüht und in einem großen Platintiegel geschmolzen. Der durchscheinende Kuchen des wasserfreien Chlorbaryums wurde in reinstem Wasser aufgelöst und die Lösung stehen gelassen, bis sie neutral geworden war. Nach dem Abfiltrieren vom Baryumkarbonat, welches einen schwach bräunlichen Schimmer besaß infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen, die während des Schmelzens aus dem Platin entnommen waren, wurde das Chlorbaryum zwei weitere Male mit Alkohol gefällt. Die letzten Krystalle wurden in reinstem, kochendem Wasser gelöst, durch Erkalten umkrystallisiert und endlich einmal mit kaltem Wasser gewaschen. Das so dargestellte sehr reine Salz wurde für Analyse 20, 21, 33 und 35 benutzt (Probe Ic). Die letzte Mutterlauge wurde durch Zusatz von reinem Alkohol vom größten Teil ihres Salzgehalts befreit; und die sehr geringe Menge des in Lösung verbleibenden Salzes wurde durch Verdampfen des großen Volums der alkoholischen Lösung wiedergewonnen und analysiert (Probe Ib, Analyse 34).

Die zweite Hauptmenge Chlorbaryum wurde in anderer Weise behandelt. Eine große Menge des reinen Salzes des Handels („purissimum“) wurde in Wasser gelöst und dann auf dem Wasserbade mit überschüssiger reiner Salzsäure bis nahezu zur Trockne verdampft, um die Thioschwefelsäure, welche gewöhnlich gegenwärtig ist, zu zersetzen. Die heiße verdünnte Lösung des Rückstandes wurde mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelt, und das Ganze im Dunklen lange Zeit in einer dicht verschlossenen starken Flasche stehen gelassen. Die klare überstehende Flüssigkeit wurde von der Spur Niederschlag abgehebert und mit Baryumhydroxyd, das sechsmal umkrystallisiert war,¹ alkalisch gemacht. Nach geeigneter Zeit wurde die klare Flüssigkeit abermals dekantiert und von den in der alkalischen Lösung unlöslichen Sulfiden abfiltriert; aus dem Filtrat vertrieb man allen Schwefel durch Kochen mit Salz-

¹ Diese Zeitschr. 3, 457, 459.

säure. Die resultierende Lösung war natürlich frei von den Schwermetallen, doch enthielt sie merkliche Spuren von Calcium, Strontium, Natrium, Kalium, und vielleicht auch Magnesium. Nach zwei einander folgenden Umkrystallisationen aus Wasser fand man, daß das Salz nur noch sehr geringe Mengen dieser Metalle enthielt, und nach zwei Fällungen mit Alkohol war das Spektroskop nicht mehr imstande, irgend eine Verunreinigung darin nachzuweisen, außer einer Spur des stets vorhandenen Natriums, auch bei sehr sorgfältiger Untersuchung. Die so erhaltenen 200 g reines Salz wurden dann in kleinen Portionen bei dunkler Rotglut geglüht. Der Rückstand wurde in einer Platinschale aufgelöst und umkrystallisiert, und die Krystalle in reinem Wasser gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und wiederum zur Krystallisation gebracht. Ein Teil des so dargestellten Salzes (Probe IIa) wurde für die Analysen 19, 26, 30 und 36 benutzt, während man den Rest abermals in Platin glühte und nach dem Filtrieren und sehr schwachem Ansäuern mit Salzsäure wiederum zweimal umkrystallisierte. Die letzte Mutterlauge wurde in Platin zur Trockne verdampft und lieferte die Substanz für Analyse 23, 27 und 37 (IIb). Die reinsten Krystalle wurden auf dem Wasserbade teilweise getrocknet, im Achatmörser gepulvert und bis zur Gewichtskonstanz dem Einfluß einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt. Diese Krystalle (Probe IIc) dienten für Analyse 28, 29, 38, 39, 40 und 41. Ein im wesentlichen ähnliches Präparat, das nur etwas mehr Wasser eingeschlossen enthielt, wurde für Analyse 42 und 43 verwendet.

Eine dritte Probe Chlorbaryum wurde aus einem Teil des Carbonats, das für die Darstellung des Baryumbromids angewandt wurde, und Salzsäure, welche zweimal in Platin destilliert worden war, dargestellt. Dasselbe wurde in der gewöhnlichen Art gereinigt und diente für Analyse 24.

Alle diese Präparate lieferten jeden Beweis für ihre Reinheit. Nach sorgfältigster fraktionierter Abscheidung des größten Teils des Baryums konnte vermittelst des Spektroskops auch in bedeutenden Mengen keine Spur von Calcium oder Strontium aufgefunden werden. Die sichtbare Spur von Natrium schlich sich unzweifelhaft während der fraktionierten Behandlungsweise ein, die man zur Darstellung der Proben für die spektroskopische Untersuchung anwandte, denn das Salz selbst vor dem Fraktionieren zeigte nicht mehr Natrium als die umgebende Luft. Man gab sich Mühe, das Salz durch

wiederholtes Glühen und Auflösen unter Benutzung von Platingefäßen völlig von Kieselsäure zu befreien; doch kann man keinen Beweis dafür liefern, daß es nicht ein oder zwei Teile dieser Verunreinigung in 100 000 Teilen enthielt. Die quantitative Vergleichung dieser Präparate, die weiterhin angestellt wurde, lieferte den zwingenden Beweis für ihre Ähnlichkeit in jeder Beziehung. Wenn man die Resultate auf die Grundlage von 100.000 Teilen Chlorsilber bezieht und sie nach der angewandten Probe Chlorbaryum ordnet, so erhält man die folgenden Mittelwerte:¹

				Teile Chlorbaryum, entsprechend 100.000 Teilen Chlorsilber:	
Präparat	Ia, Versuch	22, 25		72.649
„	Ic, „	20, 21, 35		72.651
„	Ila, „	26, 36		72.668
„	Ilb, „	23, 27, 37		72.650
„	Ilc, „	28, 29, 38, 39, 40, 41, 42, 43			72.657
„	III, „	24		72.650
Gesamtmittel					72.654

Es mag bemerkt werden, daß die reinste Probe (Präparat Ilc) ein mittleres Resultat ergab, welches dem Mittelwert aus allen Proben sehr nahe liegt.

Silber. — Eine Reihe verschiedener Präparate dieses Elementes, welches als eine der Grundlagen für die Berechnung diente, wurden im Laufe der Arbeit benutzt. Für die Endversuche wurde reines Chlorsilber, das aus früheren Arbeiten zurückblieb, mit reiner Natronlauge und Invertzucker reduziert, nachdem man den Invertzucker zunächst durch Erhitzen einer starken Lösung des reinst erhältlichen Rohrzuckers mit wenig Salzsäure auf 100° dargestellt hatte. Nach sehr gründlichem Auswaschen wurde das Metall, das aus dieser Reduktion resultierte, auf harter Holzkohle in der Flamme einer gewöhnlichen Gebläselampe geschmolzen und in zwei Teile geteilt.

Die Hälfte dieses Silbers wurde auf einmal durch Elektrolyse nach der in einer früheren Abhandlung beschriebenen Methode² gereinigt und bei den Analysen 30, 31, 32, 35, 36 und 37 benutzt. Die andere Hälfte wurde in reinster Salpetersäure gelöst und aber-

¹ Aus diesen Bestimmungen sind alle diejenigen, welche nach Stas' erster und zweiter Methode ausgeführt sind, ausgelassen, da diese Methoden sich als unbefriedigend erwiesen. Deshalb ist in der Tabelle Präparat Ib nicht aufgeführt. Das hohe Resultat von Probe Ila (Versuch 26 und 36 sind Teile derselben Analyse) rührte von einem geringen experimentellen Fehler her.

² Diese Zeitschr. 3, 463.

mals mit Salzsäure gefällt; danach wurde das Chlorsilber mit Königswasser digeriert, sehr gründlich mit Wasser ausgewaschen und abermals zu Metall reduziert. Dieses letzte Produkt wurde auf Zuckerkohle zu grossen Kugeln geschmolzen und wie vorher durch Elektrolyse gereinigt. Der Strom von sieben oder acht MEIDINGER Zellen ist für diesen Zweck stark genug. Dieses doppelt gereinigte Silber wurde bei Versuch 33, 34, 38, 39, 40, 41 und 43 benutzt.

Das in Versuch 42 benutzte Silber war zuerst von Herrn H. F. BROWN nach der Cupro-Ammoniumsulfid-Methode von STAS¹ dargestellt worden. Obwohl die so dargestellte Substanz äusserlich jeden Anschein vollkommener Reinheit erweckte, wurde sie abermals gereinigt, und zwar dieses Mal vermittelt der elektrolytischen Methode, die auch bei den vorhergehenden Proben angewandt war.

Die drei Proben der so durch Elektrolyse erhaltenen schönen Silberkrystalle enthielten natürlich eine geringe Menge eingeschlossener Mutterlauge, welche man am besten durch Schmelzen verjagt. Während dieser Operation beobachtete ich mancherlei Vorsichtsmaassregeln, um der Absorption von Verunreinigungen vorzubeugen.

Bei den ersten Versuchen wurde reine harte Holzkohle zur Unterlage für das Metall während des Schmelzens in der Flamme der gewöhnlichen Gebläselampe verwandt (Versuche 30, 31 und 32). Später benutzte man einen Tiegel von Zuckerkohle als Ersatz für die Holzkohle. Solche Tiegel lassen sich leicht durch Mischen von fein gepulverter reiner Zuckerkohle mit etwa einem Drittel ihres Gewichtes reinen gepulverten Zucker und Glühen in verschlossenen Formen darstellen. Das bei den Analysen 35, 36, 38, 42 und 43 benutzte Silber war in dieser Weise geschmolzen.

Da man eine mögliche Absorption von Schwefel aus dem Leuchtgase befürchtete, wurde auf den Zuckerkohletiegeln eine Reihe von Silberkugeln geschmolzen unter Benutzung einer Gebläselampe, in welcher allein reiner Alkohol, der auf dem Wasserbade destilliert war, verbrannt wurde. Ein solches Silber kam bei Versuch 33, 34, 37, 39 und 40 in Anwendung. Alle diese Silberproben sind mit Sorgfalt im Centrum einer starken Reduktionsflamme abgekühlt worden, um der Absorption von Sauerstoff vorzubeugen; und natürlich wurde jede Kugel, die eine Spur einer solchen Absorption zeigte, beseitigt. Dafs nach solcher Behandlungsweise kein

¹ *Untersuchungen etc.* (ARONSTEIN) 34 und 113.

Sauerstoff festgehalten wird, ist schon bewiesen worden;¹ indes, um diese Gewissheit doppelt sicher zu stellen, wurden $3\frac{1}{2}$ g der reinsten Krystalle in ein aus Zuckerkohle gefertigtes Schiffchen gelegt, das in einem starken Porzellanrohr eingeschlossen war, und im Vakuum geschmolzen (Versuch 41).

Die aus diesen verschiedenen Silberproben gewonnenen Resultate lassen sich schon hier anführen, obwohl die Einzelheiten erst am Schluß der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt werden sollen. Die erste Silberprobe, die auf Holzkohle geschmolzen war, wurde bei Versuchen benutzt, welche durch andere wesentliche Fehler übel beeinflusst waren, so daß die Resultate derselben nicht angegeben zu werden brauchen. Die im Folgenden mitgeteilten Zahlen stellen die Silbermengen dar, die genau erforderlich sind, um 100.000 Teile Chlorbaryum zu fällen.²

1) Erste Probe: Zuckerkohle, Leuchtgas	103.600
2) „ „ „ „ Alkohol	103.604
3) Zweite „ „ „ „ Leuchtgas	103.600
4) „ „ „ „ Alkohol	103.599
5) „ „ „ „ im Vacuum geschmolzen	103.599
6) Dritte „ „ „ „ Leuchtgas	103.600
<hr/>	
Mittel 103.600	

Von diesen Zahlen repräsentieren 2, 5 und 6 Einzelresultate, während die anderen Zahlen Mittelwerte darstellen. Da in den einzelnen Fällen eine Reihe von Chlorbaryumproben und eine Anzahl verschiedener Vergleichungsmethoden in Anwendung kamen, so sind die Mittelwerte, welche die Abweichungen bis zu gewissem Grade eliminieren, vertrauenswürdiger als die Einzelresultate. Es ist ersichtlich, daß die verschiedenen Silberarten einander so nahezu gleich waren, als es die Genauigkeit unserer gegenwärtigen Prozesse erfordert.

Die Untersuchung des Silbers schloß mit einer direkten Bestimmung der Schwefelmenge ab, die in einer Probe vorhanden war, welche absichtlich unter Bedingungen, die für die Rückhaltung dieser Verunreinigung so günstig wie möglich waren, dargestellt war. 12 g Silber, welche nach der Sulfitmethode dargestellt und dreimal hintereinander lange Zeit hindurch in der Flamme einer gewöhnlichen Gebläselampe geschmolzen waren, löste ich auf und fällte sie durch

¹ *Amer. Acad. Proc.* 25, 198.

² Die nach STAS' zweiter, unten beschriebener Methode erhaltenen Resultate sind in dieser Reihe ausgelassen.

ktrolyse aus einer Lösung von Silbernitrat, die eben aus diesem
 er dargestellt war. Der rückständige Elektrolyt, der allen
 wefel enthalten mußte, wurde bedeutend verdünnt, durch Zusatz
 Salzsäure vom Silber befreit und auf dem Wasserbade ver-
 pft, um ihn von Salpetersäure zu befreien. Diese Lösung lieferte
 mg Baryumsulfat, entsprechend 0.2 mg Schwefel. Demgemäß
 t unter diesen Bedingungen das Silber nur $\frac{1}{60\,000}$ seines Ge-
 htes an Schwefel zurück; und man ist berechtigt zum Schlusse,
 s nach der gewöhnlichen Methode, wobei das Silber nur einer
 igen kurzen Schmelzung unterzogen wird, nicht mehr als $\frac{1}{200\,000}$
 es Gewichtes absorbiert werden wird. Dieses Resultat ist voll-
 amen in Übereinstimmung mit den schon beschriebenen quanti-
 ven und qualitativen Ergebnissen; es zeigt, daß einmal in
 ichtgas geschmolzenes Silber ohne merklichen Fehler für alle
 öhnlichen Arbeiten benutzt werden kann.

Die Darstellung von reinem Wasser, Alkohol, Schwefel- und
 petersäure und aller übrigen unentbehrlichen Materialien ist in
 ieren Abhandlungen besprochen worden.¹

Normallösungen. — Die Bereitung einiger Normallösungen,
 während dieser Untersuchung oft benutzt wurden, sei kurz be-
 rieben. Zunächst wurde genau 1 g Silber in geringem Über-
 ufs von Salpetersäure gelöst, und zwar unter den gewöhnlichen
 sichtsmafsregeln,² und auf einen Liter verdünnt. Dann wurde
 ie Salzsäure von entsprechender Stärke durch Einstellung auf
 es Natriumkarbonat bereitet, und durch Vergleichung mit der
 verlösung kontrolliert. Diese letztere Vergleichung läßt sich nicht
 ht ausführen, denn das Chlorsilber scheidet sich nur langsam
 einer so verdünnten Lösung ab. Es erwies sich als am geeig-
 sten, einen geringen Überschufs an Silber hinzuzufügen, zu er-
 men, schütteln, und die Lösung zu filtrieren, und den Überschufs
 Filtrat zu ermitteln, vermittelt einer entsprechenden Lösung von
 danammonium nach der Methode von VOLHARD. SANGER³ hat
 gestellt, daß die Löslichkeit des Chlorsilbers die Genauigkeit
 er Methode wesentlich beeinträchtigt, wenn das Chlorsilber vor
 atz des Sulfocyansalzes nicht abfiltriert wird. Unabhängig hiervon

¹ Diese Zeitschr. 1, 155; 3, 463.

² Amer. Acad. Proc. 25, 198; 28, 24. Diese Zeitschr. 3, 464.

³ Amer. Acad. Proc. 26, 34.

wurde im hiesigen Laboratorium die gleiche Beobachtung gemacht. Es ist zu hoffen, daß Professor WINKLER bei seinen interessanten Analysen von Kobalt- und Nickelchlorid diese Vorsichtsmaßregel beobachtet hat; wenn nicht, so sind die gefundenen Atomgewichte wahrscheinlich zu hoch.¹

Die drei einander äquivalenten Lösungen von Silbernitrat, Salzsäure und Rhodanammonium entsprechen je genau 1 mg Silber für jeden Kubikcentimeter. Diese Lösungen kommen in Betracht, wo immer im Folgenden eine Normallösung erwähnt wird.

Es ist überflüssig zu erwähnen, daß die Meßapparate alle mit großer Sorgfalt kalibriert waren; außerdem wurden für die Endversuche die Lösungen in kleinen Flaschen gewogen, welche mit dicht schließenden graduierten Pipetten versehen waren, sowie auch gemessen. Diese letztere Vorsichtsmaßregel war indes kaum nötig. Natürlich sind die gewöhnlichen Methoden der volumetrischen Analyse zur Bestimmung von Atomgewichten nicht verwendbar; jedoch wenn der größte Teil eines Reagens abgewogen worden ist, so können die letzten wenigen Milligramme durch Maßanalyse einer sehr verdünnten Lösung mit der gleichen Genauigkeit hinzugefügt werden, wie sie auf der Wage erreichbar ist.²

Verhältnis von Chlorbaryum zu Baryumsulfat.

Es ist bekannt, daß ein solches Verhältnis, wie das von Chlorbaryum zu Baryumsulfat im besten Falle nur eine sehr schlechte Grundlage für die Bestimmung des Atomgewichts des Baryums abgeben kann.³ Ein experimenteller Fehler während des Prozesses wird notwendigerweise mehrere Male vergrößert, wenn er auf die gesuchte Konstante bezogen wird. Nichtsdestoweniger hielt ich es, da fünf hervorragende Chemiker sich dieser Methode bedient haben, für zweckentsprechend, auch diese Methode heranzuziehen, um womöglich die Ursache für die großen Abweichungen der hiernach gewonnenen Resultate ausfindig zu machen.

Die Untersuchung über dieses Verhältnis nahm mehrere Monate in Anspruch, doch der Bericht darüber soll kurz gefaßt sein. Die Hauptfehlerquelle lag in dem bestimmten Einschluss von Chlorbaryum

¹ Diese Zeitschr. 4, 10.

² Unter anderen Thatsachen scheint G. HINRICHS vom College of Pharmacy, St. Louis, auch diese Thatsache mißverstanden zu haben (*Chem News* 68, 171).

³ OSTWALD, *Allgemeine Chemie* 1, 23. Diese Zeitschr. 3, 450.

durch Baryumsulfat, eine Thatsache, die schon in früheren Abhandlungen¹ erörtert wurde. Diese Fehlerquelle liefs sich niemals völlig vermeiden, obwohl ich fand, dafs durch wiederholtes Behandeln des Baryumsulfats mit Schwefelsäure alles Chlor bis auf wenige Zehntel Milligramm entfernt wurde. Ob nun das Chlorbaryum in Form einer sogenannten „festen Lösung“, wie Professor SCHNEIDER in einer kürzlich erschienenen Abhandlung mit Beziehung auf den Einschluss von Ferrisulfat durch Baryumsulfat² vermutet, eingeschlossen wird oder nicht, jedenfalls bleibt die Thatsache bestehen, dafs eine merkliche Menge Chlorbaryum sehr fest zurückgehalten wird. Möglicherweise kann nur vollkommene Lösung allen Baryumsulfats in Schwefelsäure alles Chlor austreiben; und eine solche Behandlungsweise würde geeignet sein, ebenso grofse Fehler einzuschleppen, wie der, den sie vermeiden würde.

Aufser diesem Einschluss von Chlorbaryum, welcher das Atomgewicht des Baryums erhöhen würde, kann ein anderer Umstand, die Löslichkeit von Baryumsulfat in Wasser, in der gleichen Richtung wirken. Diese zweite Fehlerquelle wurde in vorliegender Arbeit ganz ausgeschieden. Noch eine dritte Fehlerquelle mit entgegengesetzter Tendenz ist vorhanden; nämlich die Hartnäckigkeit, mit welcher Baryumsulfat die letzten Spuren der überschüssigen Schwefelsäure und Wasser, welche zu seiner Fällung verwendet waren, zurückhält. Es mufs darauf hingewiesen werden, dafs das Zurückhalten von 0.2 mg jeder dieser Substanzen numerisch der Zurückhaltung von nahezu 2 mg Chlorbaryum das Gleichgewicht hält.

Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen ausgeführt, die eine durch direkten Zusatz von reiner Schwefelsäure in einem Platintiegel zu einer konzentrierten Lösung von reinem Chlorbaryum, die andere durch Fällung in verdünnter Lösung nach der gewöhnlichen Weise. Im letzteren Falle wurde das Baryumsulfat in den Filtraten, dessen Gewicht gewöhnlich etwa $1\frac{1}{2}$ mg betrug, durch Eindampfen in grofsen Platinschalen bestimmt. In beiden Reihen wurde jede Probe Baryumsulfat natürlich mit einzelnen Tropfen reiner Schwefelsäure nacheinander bei dunkler Rotglut erhitzt, bis das Gewicht konstant wurde. Acht Versuche, welche nicht mit experimentellen Fehlern behaftet waren, sind im Notizbuch vermerkt. Die beiden Reihen ergaben das gleiche Resultat, indem 100 Teile Chlorbaryum

¹ *Amer. Acad. Proc.* 26, 258.

² *Zeitschr. physik. Chem.* (1892) 10, 425.

112.073 Teile Baryumsulfat lieferten. Das höchste Resultat war 112.087 und das niedrigste 112.060. BERZELIUS fand 112.175, TURNER 112.19, THOMSON etwa 112.15, STRUVE 112.094 und MARIGNAC 112.011.

Infolge der oben angeführten chemischen Fehler besitzen diese Resultate keinen wirklichen Wert. Aus diesem Grunde sind die Einzeldaten ausgelassen. Die Unsicherheit des Resultats 112.073 beträgt wahrscheinlich eine Einheit in der zweiten Dezimale; deshalb kann das daraus abgeleitete Atomgewicht des Baryums 137.43 keine höhere Genauigkeit besitzen als bis auf etwa 0.2. Die verschiedenen Fehler haben das Bestreben, einander aufzuheben, so daß das Resultat zufällig dem wirklichen Wert nahe kommt.

Die Löslichkeit von Silberchlorid.

Da das soeben besprochene Verhältniß keine befriedigenden Resultate erhalten läßt, so nimmt die sorgfältige Untersuchung der Verhältnisse von Silber und Chlorsilber zu Baryumchlorid eine um so größere Bedeutung in Anspruch.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers ist die ernstlichste Schwierigkeit, welche bei dieser Untersuchung zu überwinden ist. GAY-LUSSAC wußte, daß die filtrierte Flüssigkeit, welche nach dem Mischen äquivalenter Mengen von Lösungen von Silbernitrat und eines Chlorides zurückbleibt, stets mit einem Überschuss jedes Reagens einen Niederschlag liefert, ein Beweis, daß etwas Chlorsilber in Lösung verbleiben mußte. Im Jahre 1857 erkannte MULDER¹ abermals sehr deutlich die gleiche Thatsache und legte mit Hilfe einer großen Anzahl detaillierter Versuche klar, welchen Einfluß gerade diese Thatsache auf die Titration des Silbers nach GAY-LUSSACS Methode ausübt.

MULDER schrieb irrtümlicherweise die Löslichkeit des Chlorsilbers der Gegenwart des Alkalinitrates zu, das bei der Umsetzung entsteht, denn er glaubte, daß der käsige Niederschlag in reinem Wasser oder in Wasser, das mit einer geeigneten Menge Salpetersäure angesäuert war, völlig unlöslich war. Sechs oder acht Jahre später erkannte STAS,² ohne von MULDERs Arbeit Kenntnis zu haben,

¹ MULDER, *Essayeer-Methode van het Zilver*, Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, 1 Deel, 1 Stuk, 1857. Übersetzt von GRIMM, *Die Silberprobiermethode*, Leipzig 1859.

² *Untersuchungen etc.*, übersetzt von ARONSTEIN (Leipzig 1867), S. 46, 56, 59 und 295.

abermals klar die Schwierigkeit, verfiel jedoch in ihrer Auslegung in wesentliche Irrtümer. Vor 1872 indes, wo seine hervorragenden Untersuchungen über die „chemische Statik“ von Silberchlorid und -bromid zu erscheinen begannen,¹ war er mit MULDER'S Arbeit vertraut geworden und hatte manche Anschauungspunkte von MULDER angenommen.

In diesen letzteren Untersuchungen fand STAS, daß frisch gefälltes voluminöses Chlorsilber bis zu ganz bedeutendem Grade (über 10 mg im Liter) im reinsten Wasser löslich war, und daß Salpetersäure oder die Alkalinitate keinen merklichen Einfluß auf die Löslichkeit ausübten. Vom pulverartigen Niederschlag, den man durch fortgesetztes Schütteln erhält, fand er, daß er weit weniger löslich war, indem nur 0.7 mg von einem Liter reinen Wassers gelöst wurden. Salpetersäure steigert diese letztere Menge in merklichem Grade, wobei die Erhöhung nahezu proportional der Menge der vorhandenen Säure ist.

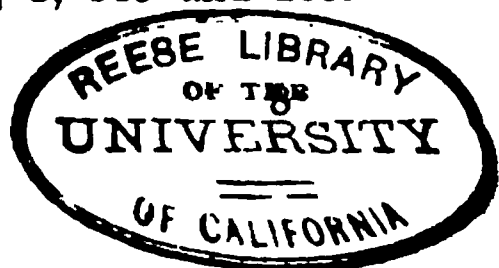
MULDER wußte wohl, daß es möglich war, sowohl Silber wie Chlor durch Zusatz einer genügenden Menge des anderen Reagens vollständig zu fällen, nahm aber irrtümlicherweise an, daß die dazu erforderliche Menge des Reagens ein direktes Maß für die Löslichkeit des Chlorsilbers abgab. Dieser Irrtum entstand wahrscheinlich aus einer theoretischen Erörterung von sehr zweifelhaftem Wert; ihre Wirkung bestand darin, MULDER'S Schätzung der Löslichkeit ziemlich übertrieben zu machen. STAS erkannte zum ersten Male die Thatsache, daß weit mehr Silber erforderlich ist, um das Chlor in Lösung als Chlorsilber zu fällen, als hinreicht, sich direkt damit zu verbinden. Eine sehr mühsame Versuchsreihe führte ihn zu der schlußfolgerung, daß für jedes Molekül gelöstes Chlorsilber gerade drei Moleküle Silbernitrat oder eines Chlorides erforderlich waren, um die Fällung zu vervollständigen. Im Jahre 1881 lenkte auch Professor COOKE die Aufmerksamkeit auf einige dieser Thatsachen.²

Während der vorliegenden Untersuchung ist auf diesen Gegenstand viel Zeit verwendet worden, denn seine Bedeutung für die Analyse von Baryumchlorid lag klar. Die Versuche waren im Wesentlichen eine Wiederholung derjenigen von STAS mit gelegentlichen Änderungen, wie sie sich für den vorliegenden Fall gerade ergaben. Da MULDER und STAS mit dem alten Glauben an die

¹ *Ann. de Chim. et de Phys.* [4] 25, 22 und [5] 3, 145 und 289.

² *Amer. Acad. Proc.* 17, 7.

Z. anorg. Chem. VI.



Bedeutungslosigkeit des Lichteinflusses auf die Halogenverbindungen des Silbers völlig aufgeräumt haben, wurde die größte Sorgfalt zum Schutz der Niederschläge gegen zerstreutes Licht angewandt. Das Arbeiten mit denselben wurde vollkommen in einem dunklen Zimmer durchgeführt, das vermittelt Leuchtgas, das durch dickes orange Glas schien, erleuchtet war; und sogar hier waren die Flaschen stets mit zwei oder drei Lagen schwarzen Zeuges bedeckt, wenn sie sich selbst überlassen blieben.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Chlorsilber wurden zahlreiche Versuche angestellt, und zwar zunächst durch kolorimetrische und „opalimetrische“ Methoden. Die Färbung, welche Schwefelwasserstoff hervorrief, und die Opaleszenz, die durch Salzsäure entstand, wurden mit ähnlichen Erscheinungen verglichen, die man mit bekannten Silbermengen erzeugte. Es ist viel Übung erforderlich, um mit diesen Methoden befriedigende Resultate zu erhalten, so daß man nach einer direkteren Bestimmungsmethode suchte.

Eine opaleszierende Lösung, die durch Zusatz von Salzsäure oder von Silbernitrat zu einer Lösung von Chlorsilber gebildet war, erfordert oftmals mehrere Wochen, um die in ihr suspendierte Verbindung absitzen zu lassen, sogar nach dem Erwärmen und Schütteln, wenn die Flasche völlig im Dunklen gehalten wird. Der Versuch, die Lösung durch Kochen in zum Schutz gegen Staub teilweise bedeckten Gefäßen zu verdampfen, erwies sich als gleich unbefriedigend. Um demgemäß sehr geringe Mengen gelöstes Chlorsilber zur Wägung zu bringen, war es nötig, die Lösungen auf dem Wasserbade in geeignet geschützten Glasschalen zu verdampfen. Um die Größe irgendmöglicher Fehler, die aus dieser Behandlungsweise stammen könnten, zu bestimmen, wurde eine Reihe von Kontrollversuchen ausgeführt. Zunächst wurden verdünnte Lösungen von Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure bis auf geringes Volum eingeeengt. Die eingeeengte Lösung wurde durch ein kleines Papierfilter filtriert, und die Asche des ausgewaschenen Filters wurde in Salpetersäure gelöst und mit einer schwachen Normallösung von Rhodanammonium¹ nach VOLHARDS Methode titriert. Drei Versuche zeigten, daß Silbermengen entsprechend etwa 0.02, 0.01, bzw. 0.00 mg von dem Filter zurückgehalten waren. Diese Versuche zeigten, daß die Vorsichtsmaßregeln zur Abhaltung von Staub oder fremder Körper von den Oberflächen der Lösungen während des

¹ Siehe S. 101 dieser Abhandlung.

Eindampfens für den Zweck genügend gewesen sind; und ferner, daß keine sehr beträchtliche Silbermenge durch das Papier zurückgehalten wurde.

Nach Ermittlung dieser Thatsachen war der nächste Schritt, zu bestimmen, ob sich alles Chlorsilber in einer sehr geringen bekannten Menge wiederauffinden liefse. Einige vorläufige Versuche zeigten, daß es zur Reduzierung und Wiederermittlung alles Silbers durch Glühen des Filterpapiers nötig war, den Niederschlag in feinverteiltem Zustande zu erhalten. Dieser Zweck wird leicht erreicht durch Benutzung einer Lösung, die verdünnt genug ist, um das Zusammenballen des opalescierenden Chlorides zu verhüten. Auf diese Weise fällte 1 ccm der schwachen Normalsalzsäure aus einem geringen Überschufs des Nitrats genug Chlorsilber, um nach der Reduktion durch Verbrennen des Filters 0.97 und 0.99 ccm der Rhodanlösung zu erfordern. Obwohl das Eindampfen in dunkelm zerstreuten Licht ausgeführt war, war das Chlorsilber nicht entfärbt.² Diese Versuche zeigten, daß eine geringe Menge Chlorsilber sich aus einer Lösung von geringem Volum nahezu ganz wiederfinden liefs.

Die nächsten Versuche wurden ausgeführt mit Lösungen von großem Volum, die etwa 0.2 g Silber, sehr wenig Baryumnitrat und eine geringe Menge Salpetersäure neben der abgemessenen Menge Normalsalzsäure enthielten. Zwei Versuche ergaben nach dem Filtrieren, Glühen und Titrieren wie vorher, daß durch 1 ccm Salzsäure 1.01 und 1.02 mg Silber anstatt gerade 1 mg gefällt wurden. Ferner fällten unter sonst ganz denselben Bedingungen 0.50 ccm Salzsäure in zwei Fällen 0.62 und 0.59 mg Silber. Um zu bestimmen, ob die Gegenwart großer Mengen von Baryumnitrat irgend einen wesentlichen Unterschied hervorrufen würde, wurden diese Versuche unter Zusatz von 5 g des reinsten Präparates dieses Salzes,³ das ganz frei von Chlor war, wiederholt. Auf diese Weise lieferten 0.50 ccm Salzsäure 0.57 mg Silber, und 0.20 ccm fällten 0.27 mg Silber. Die letzten sechs Versuche zeigten, daß die Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses an Silber in der Lösung die Fällung eines geringen Überschusses an Silber zugleich mit dem Chlorid bewirkt.

² Vergl. POHL, *Jahresbericht* 1851, S. 369. Erwähnt von MULDER, *Silberprobiermethode*, S. 19.

³ *Diese Zeitschr.* 3, 456, 459.

Zwei Versuche mit neutralen, in der gleichen Weise behandelten Lösungen ergaben weit deutlicher hervortretende Vorteile; die eine nahm, während achtstündigen Eindampfens der Luft ausgesetzt, um 0.13 mg an Silber zu; und die zweite gewann während eines 24stündigen Eindampfens, wobei das Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, 0.32 mg. Diese Zunahmen sind vielleicht eine Folge der Einwirkung von organischer Substanz bei Abwesenheit von Salpetersäure, oder der Wirkung von Alkali, das aus dem Glase aufgelöst war; jedenfalls wurde die Notwendigkeit der Anwesenheit freier Säure erwiesen.

In der folgenden Arbeit war es wiederholt nötig, stark saure Lösungen von Chlorsilber, welche nur einen sehr geringen Überschufs an Silber enthielten, einzudampfen; deshalb waren parallele Bestimmungen unter diesen Umständen sehr wesentlich. In dieser Weise lieferten drei nacheinander ausgeführte Versuche 0.38, 0.38, bzw. 0.37 mg Silber anstatt 0.50 mg, die hätten erhalten werden sollen; ein Versuch ergab 0.52 anstatt 0.60 mg, und zwei weitere lieferten 0.90, bzw. 0.93 anstatt 1.00 mg. Wenn demgemäfs viel Salpetersäure und sehr wenig Silber vorhanden ist, so ist die gefundene Metallmenge zu gering anstatt zu groß.

Alle diese Bestimmungen zusammen zeigen, daß das Eindampfen von Chlorsilber-Lösungen auf dem Wasserbade ein Vorgang ist, den geringe Fehler begleiten, teilweise plus und zum Teil minus, welche unter konstanten Bedingungen genügend konstant sind. Sie zeigen ferner, daß die Gegenwart von Baryumnitrat nicht im geringsten die Genauigkeit der Bestimmung beeinflusst, welche in jedem Falle hauptsächlich von den relativen Mengen des vorhandenen Silbernitrat und Salpetersäure abhängt. Außerdem geben sie ein Mittel an die Hand, um nach der vorliegenden Methode erhaltene Resultate zu korrigieren. Eine Lösung, welche 0.2 g Silbernitrat, 3 g Salpetersäure und eine sehr geringe bekannte Menge Chlorsilber enthält, liefert nach dem Eindampfen während 4 oder 5 Stunden etwa 0.00006 g zu viel Silber, und eine ähnliche Lösung, welche nur wenige Milligramm Silbernitrat enthält, ergibt etwa 0.0001 g zu wenig. Der Einfluß dieser Thatsachen auf die vorliegende Untersuchung wird im Folgenden noch ersichtlicher gemacht werden.

Nunmehr war es möglich, die Löslichkeit des Chlorsilbers weniger oberflächlich zu bestimmen. Ein halber Liter reinstes Wasser lieferte, nachdem man es wiederholt mit reinstem Chlorsilber im Laufe von

zwei Stunden geschüttelt hatte, 0.50 mg Silber, und ein ähnliches Präparat, das unter häufigerem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen war, ergab 0.60 mg. Demnach fand man für die Löslichkeit dieses Chlorsilbers etwa 1.5 mg pro Liter. Dieses Resultat liegt dem Mittel aus den kolorimetrischen Proben nicht fern.¹

Um den Einfluß von Salpetersäure auf die Löslichkeit zu bestimmen, wurden 4 g Salpetersäure zu mehr als 1 Liter reinem Wasser hinzugefügt und die Mischung mit dem gleichen Chlorsilber geschüttelt. 300 ccm der Lösung lieferten 0.47 mg Silber, und je zwei Portionen von 400 ccm ergaben 0.56, bzw. 0.57 mg Silber. Nach Anbringung der geeigneten Korrektur und Ziehen des Mittels aus diesen Bestimmungen findet man für die Löslichkeit etwa 2.3 mg pro Liter.

Bei einer Reihe von Analysen wurden genau äquivalente Mengen von Chlorbaryum und Silbernitrat in verdünnter Lösung miteinander geschüttelt, und im Filtrat sowohl Chlor wie Silber bestimmt. Diese Analysen waren eigentlich für die Bestimmung des Atomgewichts des Baryums und sollen später beschrieben werden; doch da man fand, daß das im Filtrat vorhandene Chlor seiner Menge nach fast genau dem Silber entsprach, so können diese Bestimmungen ebenfalls benutzt werden, um die Löslichkeit des Chlorsilbers in Lösungen zu messen, welche etwa 2.5 ccm Salpetersäure und 3 bis 8 g Baryumnitrat enthalten. In einem Falle, wo die Lösung mit dem Chlorsilber während 10 Tagen geschüttelt worden war, fand man für die Löslichkeit etwa 1.6 mg pro Liter; in einem zweiten, bei welchem aufs heftigste geschüttelt, aber kürzere Zeit stehen gelassen wurde, fand man dafür etwa 1.7 mg pro Liter; und in einem dritten, wo weit weniger heftig geschüttelt, jedoch eine Woche lang stehen gelassen wurde, betrug sie sogar 2.7 mg pro Liter. In jedem dieser Fälle war die Temperatur etwa 20°.

Diese Resultate stehen, wie man erwarten konnte, zwischen den Grenzen, die STAS aufgestellt hat; denn der Niederschlag befand sich in dem gewöhnlich beobachteten Zustande, indem er seine erste Flockigkeit verloren hatte, jedoch nicht völlig in Pulver verwandelt war.

¹) Es verdient Erwähnung, daß KOHLRAUSCH und ROSE für die Löslichkeit des Chlorsilbers 1.52 mg pro Liter bei 15° gefunden haben. Der Bericht über diese Bestimmung, die sich auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösung stützte, traf in Cambridge ein, als die vorliegende Arbeit schon vollendet war. *Zeitschr. physik. Chem.* 12, 234.

Eine sorgfältige Versuchsreihe wurde ausgeführt, um STAS Behauptung, daß das Chlorid in Wasser, welches überschüssiges Silbernitrat enthält, absolut unlöslich ist, zu bestätigen. Es ist nicht nötig, diese Versuche des Längeren zu beschreiben, sondern nur festzustellen, daß die Bestätigung eine völlig befriedigende war. Im Laufe dieser Arbeit war ich im stande, wiederholt 1 Teil Chlor in 30 Millionen Teilen Wasser durch sorgfältige Vergleichung im starken Sonnenlicht nach Behandlung mit überschüssigem Silbernitrat zu entdecken. Die sehr schwache Opalescenz verschwindet natürlich sehr bald infolge des Schwarzwerdens des Chlorsilbers durch das kräftige Licht.

Verhältnis der Chloride von Silber und Baryum.

Nachdem man die Eigenschaften der beiden Chloride, soweit sie für die vorliegende Arbeit in Betracht kommen, studiert hatte, war es nunmehr möglich, ihre Molekulargewichte miteinander zu vergleichen. STAS¹⁾ hat sehr eingehende Ratschläge bezüglich der Vorsichtsmaßregeln, die für derartige Vergleichen nötig sind, angegeben, und man fand, daß die meisten seiner Vorschläge nützlich waren. Ein Ratschlag indes, obwohl höchst wertvoll für gewöhnliches Arbeiten, besitzt nur fraglichen Wert für wirklich exakte Untersuchungen. Um zu verhüten, daß Chlorsilber von dem zum Auswaschen benutzten Wasser gelöst wird, rät STAS die ausschließliche Anwendung einer sehr verdünnten Lösung von Silbernitrat zu diesem Zwecke an.²⁾ Ich habe es als sehr schwierig befunden, Chlorsilber völlig von Spuren des Nitrats zu befreien, sogar nach lange fortgesetztem Schütteln mit reinem Wasser, und natürlich wird diese Schwierigkeit durch die Gegenwart einer weiteren Verunreinigung noch gesteigert. Die geringe Menge von Silbernitrat, die nach der Methode von STAS sicherlich zurückgehalten wird, zersetzt sich und schwärzt etwas von dem Chlorid beim Schmelzen, auch im Dunklen; und man kann keine geeignete Korrektur anwenden, um den Fehler auszugleichen. Demgemäß wurde während der vorliegenden Arbeit stets reines Wasser für die Endwaschungen benutzt. Diese Waschwässer wurden insgesamt eingedampft und die vorhandene geringe Menge Chlorsilber in der schon beschriebenen

¹⁾ *Mém. de l'Acad. Belg.*, Vol. 43, Teil II, p. 66.

²⁾ Auch Professor COOKE empfahl diese Behandlungsweise. *Amer. Acad. Proc.* 17, 7.

Weise bestimmt. Es ist so ziemlich gewiß, daß die unvermeidlichen Fehler des analytischen Vorgangs 0.0001 g nicht überstiegen.

In zwei vorläufigen Versuchen wurde sehr reines Chlorbaryum bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht, in Wasser gelöst und für die gefundene Alkalimenge korrigiert. Nach dem völligen Erkalten wurde es dann durch Eingießen in einen geringen Überschufs von Silber, das in Salpetersäure aufgelöst war, gefällt, und mit etwa seinem 40fachen Gewichte kalten Wassers verdünnt. Der Niederschlag wurde mehrere Tage lang sehr gründlich geschüttelt und durch Dekantation gewaschen, bis das Waschwasser nicht länger sauer reagierte. Dann wurde derselbe mit großer Sorgfalt in einen durchbohrten Gooch-Tiegel gebracht, noch einige Zeit länger gewaschen, bei 180° getrocknet und gewogen. Beide Niederschläge waren ein wenig gefärbt, und jeder verlor etwa $\frac{1}{10000}$ seines Gewichtes beim Schmelzen in einem bedeckten Porzellantiegel. Bei der Berechnung der Resultate war es nötig, die Menge Chlorbaryum, welche dem geringen Überschufs an Salzsäure, den man bei der Bestimmung der durch Glühen gebildeten Alkalimenge gewöhnlich hinzufügt, entspricht, in Abzug zu bringen, sowie ferner die im Waschwasser gefundene Chlorsilbermenge zu addieren. Im folgenden sind die korrigierten Resultate angegeben, wobei man die Einzelheiten ausliefs; die auffälligen Erscheinungen sollen jedoch in allen wichtigen Bestimmungen angeführt werden.

Vorläufige Bestimmungen.



Versuchs	Korrigiertes Gewicht des Chlorbaryums	Korrigiertes Gewicht des geschmolzenen Chlorsilbers	100.000 Teile Chlor- silber entsprechen <i>n</i> Teil. Baryumchlorid	Atomgewicht des Baryums
	Gr. im leeren Raum	Gr. im leeren Raum	<i>n</i> =	
8	6.7295	9.2637	72.644	137.411
9	5.4597	7.5161	72.640	137.400
	Mittel	137.406

Da diese Versuche im Dunklen ausgeführt waren, so wies die purpurrötliche Farbe des geschmolzenen Chlorsilbers darauf hin, daß Silbernitrat eingeschlossen war, trotz der beim Waschen der Niederschläge beobachteten bedeutenden Sorgfalt. Um zu bestimmen, ob diese Einschließung eine Folge der Konzentration der

Silberlösung war, wurde ein Versuch ausgeführt durch Eingiessen einer bestimmten Menge reinen Chlorbaryums in eine sehr starke Lösung von Silbernitrat. 2.6088 g (korrigiert) Chlorbaryum lieferten 3.5929 g (korrigiert) sorgfältig ausgewaschenes Chlorsilber. Das aus diesen Zahlen abgeleitete Verhältnis beträgt $2 \text{ AgCl}:\text{BaCl}_2 = 100:72.609$, ein fast um $\frac{1}{2000}$ niedrigeres Resultat als das vorige; und der daraus sich ergebende Wert für das Atomgewicht des Baryums ist nur 137.31. Das Chlorsilber besaß eine sehr tief purpurrote Färbung.

Das Ergebnis dieser Versuche bewies die Notwendigkeit von STAS' gewöhnlicher Praxis, die Silberlösung sehr verdünnt zu halten; in der folgenden Arbeit war die Verdünnung gewöhnlich gleich 1:100 und bisweilen sogar noch gröfser.¹ Ausserdem wurde das Nitrat in Zukunft stets allmählich in das Chlorbaryum eingegossen, so dafs bis auf die allerletzte Portion ein Überschufs an Chlor in der Lösung vorhanden sein mufste.

In der ersten Reihe der endgültigen Versuchsgruppen wurde das Chlorbaryum bei dunkler Rotglut in Luft oder Stickstoff geglüht; in der zweiten Reihe wurde das Salz bei heller Rotglut in einem Strom von reiner Salzsäure geglüht und geschmolzen; und in der dritten wurde es überhaupt nicht geglüht. Um die Arbeitsweise, welche bei den drei folgenden Analysenreihen eingehalten wurde, zu schildern, ist es am einfachsten, bei einem Versuche die Einzelheiten mitzuteilen.

Versuch 20. Sehr reines Chlorbaryum, das durch wiederholte successive Fällungen aus wässriger Lösung durch Salzsäure und Alkohol dargestellt worden war (Probe Ic), wurde gröblich gepulvert und in einem doppelten Platintiegel vermittelt einer BERZELIUS-Weingeistlampe allmählich auf helle Rotglut erhitzt. Um so weit wie möglich die Zersetzung des Salzes zu verhüten, wurde das lange fortgesetzte Glühen in einem Strom von reinem Stickstoff durchgeführt. Ein grofser Teil des Salzes war während dieses Vorganges geschmolzen. Nachdem man acht Stunden lang im Exsikkator über Phosphorpentoxyd hatte erkalten lassen, wurde der dichtverschlossene innere Tiegel sehr schnell gewogen, wobei man als Gewicht des Chlorbaryums an der Luft 6.36793 g fand. Da der atmosphärische Druck und die Temperatur zur Zeit der Wägung 76 cm bez. 20° betrug, so würde das Salz im leeren Raum 6.36900 g gewogen haben. Die Lösung des Chlorbaryums in reinem ausgekochten Wasser in einer grofsen Platinschale war vollkommen klar und der Tiegel selbst hatte nur 0.02 mg an Gewicht verloren. Durch sofortige Titration der klaren Flüssigkeit mit Normal-salzsäure¹ fand man, dafs 3.40 ccm erforderlich waren, um die Färbung der Spur hinzugesetzten Phenolphthaleins zum Verschwinden zu bringen, und weitere

¹ In einigen Fällen wandte STAS nur 15 bis 30 ccm Wasser für jedes Gramm Silber an, trotz seiner dringenden Empfehlung des Gegenteils. *Mém. Belg. etc.* 43 [2], S. 11.

² Siehe S. 101 dieser Abhandlung.

4 ccm, um den Punkt zu erreichen, bei welchem Methylorange einen Überschuß an Säure anzuzeigen begann. Ein Überschuß von noch 0.26 ccm wurde zugefügt, um in betreff des Endpunktes sicher zu sein. Nach Seite 91 betrug die Korrektur, welche dem Gewicht des Chlorbaryums hinzugefügt werden muß, entsprechend dem ersten Säurezusatz 0.71 mgr, während die dem zweiten Zusatz entsprechende Korrektur 0.03 mg betrug. Demgemäß wäre das wahre Gewicht des Chlorbaryums im leeren Raum, wenn nichts durch die Hitze zerstört worden wäre, 6.36974 g gewesen.

Die Lösung wurde mit größter Sorgfalt in einen ERLÉNMEYER-Kolben mit Asbeststopfen übergeführt und mit kaltem Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt. Es wurde dann allmählich im dunklen Zimmer die kalte Lösung von etwa 2 g Silber (etwa $\frac{1}{50}$ Überschuß) hinzugefügt. Das Metall war in 13 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst und das Ganze nach Verjagung der niederen Stickstoffoxyde auf über 600 ccm verdünnt worden.

Der Niederschlag wurde mehrere Tage gelegentlich in vollkommener Dunkelheit mit der Flüssigkeit geschüttelt, und das Filtrat, welches keine Spur von Chlor enthalten konnte, mit Hilfe des unentbehrlichen Gooch-Tiegels gesammelt. Nachdem es mehrere Male durch den Tiegel geflossen war, um jeden möglichen Verlust von Asbestfäden zu vermeiden, wurde das Filtrat bei Seite gesetzt. Der Niederschlag wurde heftig mit erneuten Mengen kalten Wassers geschüttelt, bis das Waschwasser absolut neutral war, und dann mit Hilfe eines Wasserstrahls in den Tiegel gebracht. Die letzten Teile Chlorsilber wurden durch heftiges Schütteln der verschlossenen Flasche mit wenig Wasser entfernt. Die nachfolgende Probe mit Ammoniak und Salpetersäure bewies, daß kein Chlorsilber in dem Kolben zurückblieb. Die 1300 ccm Waschwasser wurden verdampft, und die geringe Menge zurückbleibenden Chlorsilbers wurde auf einem kleinen gewaschenen Filter der besten Qualität gesammelt. Nach dem schnellen Verbrennen des Filterpapiers in einer Porzellanschale enthielt die Asche, wie ich nach VOLHARD'S Methode fand, 0,70 mg Silber. Demnach waren 0,93 mgr Chlorsilber gelöst gewesen. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde bei 180° getrocknet und nach genauer Wägung in einen Porzellantiegel übergeführt, abermals gewogen, im Luftbade geschmolzen und noch einmal gewogen. Es ist überflüssig zu erwähnen, daß während aller Operationen organische Substanz sorgfältig ferngehalten wurde, aber trotzdem war das Chlorer nach dem Schmelzen nicht absolut farblos. Vielleicht können die Spuren von Phenolphthalein und Methylorange eine geringe Zersetzung hervorgerufen haben. Man wird sehen, wie die Einführung dieser Indikatoren vor dem Abgüsse der Untersuchung vermieden wurde.

Das korrigierte Endgewicht des Chlorsilbers wurde folgendermaßen gegeben:

	g
Gewicht des AgCl im Gooch-Tiegel in der Luft	= 8.76657
Korrektur für den leeren Raum ($T^{\circ} = 22^{\circ}$, $H = 76$ cm)	= + 0.00062
Gewicht des AgCl im Gooch-Tiegel im leeren Raum	= 8.76719
Verlust beim Schmelzen im Porzellantiegel	= - 0.00050
Gewicht der Hauptmenge geschmolzenen AgCl	= 8.76669
Gewicht des im Waschwasser gefundenen AgCl	= + 0.00093
Gesamt-Chlorsilber	= 8.76762
Korrektur 0.26 ccm Normal-HCl, bei der Titration hinzugefügt	= - 0.00035
Korrigiertes Gewicht des Chlorsilbers im leeren Raum	= 8.76727

Verhältnis von Silber- und Baryumchlorid.

Dritte Reihe.

No. des Versuchs	Gewicht des krystallisiert. Chlorbaryums	Berechnetes Gewicht des wasserfreien BaCl_2	Gewicht des geschmolzenen AgCl	AgCl in den Waschwässern ¹	Gesamt-Chlorsilber	Verhältnis $2\text{AgCl} : \text{BaCl}_2 = 100 : x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g	mg	g		
28	7.00617	5.97123	8.21488	4.0	8.2189	72.6524	137.435
29	3.85330	3.28410	4.51770	2.2	4.5199	72.6587	137.453
Mittel						72.6555	137.44

Die Besprechung aller dieser Resultate wird man in einem späteren Kapitel finden.

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Bei der Bestimmung dieses Verhältnisses spielt die Löslichkeit des Chlorsilbers eine weit schädlichere Rolle als bei den vorigen Bestimmungen. Die Unsicherheit kann leicht einen Grad von 30 oder 40 mg im Gewicht des Silbers erreichen, eine so beträchtliche Menge, daß sie eine genaue Bestimmung offenbar unmöglich macht. Außer dieser Unsicherheit, welche aus der Existenz der zwei Endpunkte hervorgeht, ist die Beobachtung des Punktes, bei welchem ein Tropfen der einen oder der anderen Lösung absolut aufhört, einen Niederschlag hervorzurufen, eine sehr mühsame Sache. Der physische Zustand des Beobachters und seine Praktik in derartiger Beobachtung fallen sehr in Betracht für seine Bestimmung der An- oder Abwesenheit einer schwachen Wolke am Rande des benutzten Gefäßes. Die Erscheinung verzögert sich allmählich, je mehr Silber oder Salzsäure hinzugefügt wird, sodaß die letzte Opaleszenz nur nach einiger Zeit auftritt. Oftmals, wenn nach Verlauf von einer Stunde noch keine Wolke sichtbar ist, kann man nach zwei Stunden eine sehr deutliche sehen. Die vorhandene Lichtmenge ist ebenfalls ein wichtiger Faktor bei der Bestimmung. Auch die Temperatur

¹ Da der Überschufs an Silber sehr gering war, und ein Teil des Chlorsilbers im Filtrat durch Eindampfen der stark sauren Lösung von Baryumnitrat bestimmt wurde, so war es nötig, die auf Seite 108 beschriebene Korrektur von +0,0001 g für die in den Waschwässern gefundene Chlorsilbermenge in Anwendung zu bringen. Die oben angegebenen Werte sind auf diese Weise korrigiert worden.

hat einen sehr grossen Einfluß auf die Löslichkeit des Chlorsilbers aus und dieser Einfluß wird verdreifacht, wenn man ihn auf die Lösung, welche hinzuzufügen ist, bezieht. Die Resultate sind demnach weit weniger befriedigend, wie die entsprechenden, durch Analyse des Bromids erhaltenen Werte.

Für vorläufige Versuche wurde die Methode, welche STAS bei seinen früheren Analysen benutzte¹, angenommen. Die Methode bestand im Zusatz überschüssigen Silbers zu der Lösung von Baryumchlorid, worauf zur Bestimmung dieses Überschusses eine Normalsalzsäurelösung diente. Zuerst entsprach das so erhaltene Atomgewicht sehr nahe dem aus dem letzten Verhältnis gewonnenen, jedoch wie die Arbeit fortschritt, wuchs das sich ergebende Atomgewicht des Baryums stetig. Der Grund für diese Anomalie war lange Zeit nicht klar, doch zum Schlusse war es ersichtlich, daß die offenbare Genauigkeit der ersten Resultate eine Folge von gegenseitiger Ausgleichung zweier entgegengesetzter Fehler gewesen war. Die Einschliessung von Silbernitrat durch Chlorsilber wirkte dahin, zu viel Silber zu erfordern, und die Titrationsmethode erforderte fast gleich viel zu viel Salzsäure. Bei größerer Sorgfalt hinsichtlich der Verdünnung des Silbernitrats und je geübter der Beobachter in der genauen Beobachtung des Endpunktes wurde, sank der erste Fehler stetig, während der zweite stetig wuchs. Deshalb hielten sie einander nicht länger das Gleichgewicht. Lange Zeit wurde darauf verwandt, zu ermitteln, daß diese erste Methode, welche STAS bei seinen früheren Analysen der Chloride des Lithiums, Natriums, Kaliums und Ammoniums benutzte, ganz unrichtig war. Sogar relative Resultate, wie z. B. STAS' Vergleichung der verschiedenen Silberarten, können nach dieser Methode keinen bedeutenden Wert besitzen, weil es beinahe unmöglich ist, alle Bedingungen absolut konstant zu machen. Es ist fast unnötig zu erwähnen, daß diese Bemerkungen nur auf diese frühere Methode Bezug haben, und nicht auf STAS' spätere Arbeiten. Natürlicherweise beging er zuerst Irrtümer. Es ist indes sehr zu bedauern, daß er später nicht die bedeutsame Natur dieser Irrtümer, deren Bedeutung er klar erkannte, deutlicher darlegte. Die meisten Untersuchungen von STAS bleiben Vorbilder der Präzision, und niemand, der nicht praktisch versucht hat, seinen Fußstapfen zu folgen, kann sich eine annähernde Vorstellung von der Grösse seines Erfolges bilden.

Auf STAS' Studium über „die Statik des Chlorsilbers“ ist schon Bezug genommen. Als Resultat dieser langen und wertvollen Ver-

¹ *Untersuchungen etc.* (1867). Übersetzt von ARONSTEIN.

suchsreihe schloß er, daß der wahre Endpunkt in der Mitte zwischen den zwei Endpunkten, welche man durch Titration in entgegengesetzter Richtung erhält, liegen müsse. Wenn dieser wahre Endpunkt erreicht war, so fand er, daß die überstehende Flüssigkeit durch äquivalente Mengen Salzsäure und Silbernitrat gleich opalescent gemacht wurde. Diese Schlüsse führten zu zwei möglichen Methoden zur Lösung der vorliegenden Aufgabe, und es verdient bemerkt zu werden, daß wenigstens eine dieser Methoden 15 Jahre vor STAS' Veröffentlichung von MULDER empfohlen worden ist.¹

Die nach der alten Methode erhaltenen unbefriedigenden Resultate veranlaßten mich, vor dem Weitergehen auch die neueren Methoden einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen; demgemäß wurde eine lange Versuchsreihe, nicht unähnlich der von STAS beschriebenen, angestellt. Zuerst wurde reines, vollständig ausgewaschenes Chlorsilber, welches im Dunkeln dargestellt und aufbewahrt war, mit einer verdünnten Lösung von reinem Baryumnitrat und Salpetersäure gsschüttelt; und dann ermittelte man die beiden Endpunkte durch Zusatz zuerst von Salzsäure und dann von Silbernitrat, bis sich in beiden Fällen keine weitere Wolkenbildung bemerken liefs. Die Resultate waren nicht sehr befriedigend aus einem Grunde, der später deutlich wurde. Trotzdem wurde eine Reihe von Versuchen in dieser Weise ausgeführt, welche zeigten, daß die Beobachtung von STAS wenigstens annähernd richtig war. Die Beobachtung hinsichtlich der Gleichheit der Opalescenz konnte nicht sogleich bestätigt werden, da die Methode viele Übung erfordert; doch zum Schlusse war die Bestätigung derselben weit befriedigender als die vorhergehende. Es war indes klar, daß beide Methoden mehr von individueller Schätzung als von exakter Wägung oder Messung abhängig waren.

In Ermangelung einer befriedigenderen Methode wurde eine Reihe von Versuchen über das Atomgewicht des Baryums nach der zweiten Methode von STAS durch Bestimmung beider Endpunkte und Annahme des Mittels als den wahren Endpunkt ausgeführt. Während dieser Reihe wurde folgende eigentümliche Erscheinung beobachtet. Wie der abwechselnde Zusatz von Salzsäure und Silbernitrat fortschritt, stieg die nötige Menge jeder Lösung bis zu beträchtlichem Grade. Im folgenden Versuch 33 zum Beispiel betrug die erste Differenz zwischen den Endpunkten 16 mg Silber, während die dritte 34 mg betrug. Diese Änderung war wahrscheinlich eine

¹ *Silberprobirmethode*, S. 94.

Folge der Thatsache, daß das durch die successiven Zusätze der Lösungen erzeugte Chlorsilber von der löslicheren, lockeren Art war, während der grössere Teil des Niederschlages vorher so vollkommen geschüttelt worden war, daß er weit weniger löslich geworden war. Eine grössere Menge gelösten Salzes erforderte natürlich mehr von jedem Reagens zu seiner Fällung. Diese Erscheinung war die Hauptursache der Unsicherheit bei dem Versuch, STAS' Resultate zu bestätigen. Wahrscheinlich lag der Grund dafür, daß STAS dieses übersah, darin, daß er selten mehrere Male mit der gleichen Lösung vorwärts und rückwärts titrierte.

In den in folgender Tabelle angeführten Versuchen wurde das Chlorbaryum an der Luft geglüht und die geringe verlorene Chlormenge wie gewöhnlich in Anschlag gebracht. Die berechnete und sorgfältig abgewogene Menge von reinem Silber wurde in nahezu einem dreifachen Gewicht reinsten Salpetersäure in einer böhmischen Flasche gelöst, welche zur Zurückhaltung der Spritztröpfchen mit Kugelhöhen versehen war. Die Kugeln wurden in die Flasche hinein ausgewaschen, die nitrosen Dämpfe durch langdauerndes Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben, der Inhalt der Flasche verdünnt und erkalten gelassen, und das Silbernitrat in einer Flasche mit Glasverschluss zu dem Chlorbaryum hinzugefügt.

In allen Fällen sind in der Tabelle die ersten Ablesungen der Endpunkte als die vertrauenswürdigsten verzeichnet, obwohl in einzelnen Fällen drei Wochen auf eine einzelne Bestimmung zum Vor- und Rückwärtstitrieren verwendet wurden. Die Gewichte sind wie gewöhnlich auf den leeren Raum reduziert.

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Erste Reihe: STAS' zweite Methode.

No. des Versuchs	Korrigiertes Gewicht des wasserfreien Chlorbaryums	Mittlere Menge des erforderlichen Silbers	Unterschied zwischen den extremen Silbermengen	Verhältnis $2\text{Ag} : \text{BaCl}_2 = 100 : x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g		
30	5.9717	6.1872	0.0032	96.517	137.431
31	5.4597	5.6580	0.0140	96.495	137.383
32	3.4728	3.5988	0.0050	96.499	137.389
33	9.0726	9.4010	0.0160	96.507	137.408
34	0.6950	0.7199	0.0029	96.541	137.482
Mittel				96.511	137.419

Die Einwürfe gegen diese Methode sind schon angeführt; die Genauigkeit derselben ist abhängig vom Schätzungsvermögen und der Sehschärfe des Beobachters, sowie von absolut konstanten Bedingungen in der Temperatur, in Bezug auf Beleuchtung, sowie auf Schütteln der in der Flasche enthaltenen Substanz. Obwohl man sich große Mühe gab, diese Bedingungen so konstant wie möglich zu halten, läßt sich nicht beanspruchen, daß sie es absolut waren. Außerdem ist die Methode so hoffnungslos mühsam, daß sie endlich aufgegeben wurde.

Beim Suchen nach einer neuen Methode wurde der folgende Weg gewählt. Ein geringer Überschufs von 1 oder 2 dg Silber über die Menge hinaus, welche zur Fällung einer abgewogenen Menge Chlorbaryum erforderlich war, wurde mit der größten Sorgfalt ausgewogen. Dasselbe wurde wie vorher gelöst und zum Baryumchlorid hinzugefügt. Die Mutterlauge, welche Silbernitrat, Baryumnitrat und Salpetersäure, aber keine Spur von Chlor enthielt, wurde mit der größten Sorgfalt durch Asbest abfiltriert, und der Niederschlag mit reinem Wasser heftig geschüttelt und völlig ausgewaschen. Die Waschwässer wurden gesondert gesammelt und in einer geeignet bedeckten Schale auf dem Wasserbade zu geringem Volum eingedampft. Die auf diese Weise daraus gefällte Spur von Chlorsilber wurde auf einem sehr kleinen Filter abfiltriert und ausgewaschen, und die wenigen Milligramme Silbernitrat in dem Filtrat wurden zu der ursprünglichen Mutterlauge hinzugefügt. Aus diesem Flüssigkeitsgemenge wurde alles Silber als Bromsilber ausgefällt und gewogen.¹

Der Überschufs an ursprünglich ausgewogenem Silber läßt sich sehr einfach aus dem Gewicht des Bromsilbers berechnen, ohne eine persönliche Schätzung irgend welcher Art einzuführen. Nach dieser Methode wurden drei Analysen ausgeführt.²

¹ Über die Darstellung der benutzten Bromwasserstoffsäure siehe *Diese Zeitschr.* 3, 457. Man nahm an, daß der Niederschlag 57.445 % Silber enthielt.

² Nachdem die vorliegende Abhandlung in Druck gegangen war, erhielt ich Kenntnis von Professor MALLET, dass STAS ihm in einem vom 27. Januar 1887 datierten Brief eine der eben beschriebenen sehr ähnliche Methode anempfohlen habe. (J. W. MALLET, *Stas Memorial Lecture*, p. 33 [den 12. November 1893].)

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Zweite Reihe: Erste neue Methode.

No. des Versuchs	Korrigiertes ¹ Gewicht des Chlor- baryums	Aus- gewogenes Silber	Gewicht des im Filtrat gefundenen Silbers ²	Gewicht des dem BaCl ₂ entsprechen- den Silbers	Verhältnis 2Ag:BaCl ₂ = 100:x	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g	g		
35	6.36974	6.72090	0.12097	6.59993	96.512	137.419
36	5.36010	5.73383	0.18154	5.55229	96.539	137.476
37	3.92244	4.08060	0.01680	4.06380	96.522	137.440
Mittel					96.524	137.445

Eine zweite neue Methode bestand in der wirklichen Bestimmung des in einer Lösung verbliebenen Silbers und Chlors, welche man durch Mischen von Chlorbaryum- und Silbernitratmengen, die man für äquivalent hielt, erhalten hatte.

Die Lösung und fünf ersten Waschwässer einer solchen sorgfältig dargestellten Mischung, welche während etwa einer Woche gelegentlich geschüttelt war, wurden abfiltriert, völlig gemischt und genau in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde mit Bromwasserstoffsäure eingedampft, die andere mit Silbernitrat, und die geringen Mengen Brom- und Chlorsilber durch Reduktion und Benutzung der VOLHARDSchen Methode bestimmt.

Später bemerkte man, daß in der Methode ein geringer Fehler lag, infolge der Schwierigkeit, so kleine Substanzmengen genau zu bestimmen. Beim Eindampfen von Lösungen, von denen man wußte, daß sie nichts als reines Chlorsilber enthielten, fand man, daß die erhaltene Silbermenge stets ein wenig geringer war, als es für das entsprechende Chlor genügt hätte. Mehrere Versuche zeigten, daß der aus dieser Ursache stammende Fehler nahezu 0.0001 g betrug; deshalb ist diese Menge im Folgenden der in den mit Bromwasserstoffsäure eingedampften Filtrathälften gefundenen Silbermenge hinzugefügt.

¹ Über die Korrektion siehe Seite 112—115 dieser Abhandlung. Diese drei Analysen sind Teile der Versuche 20, 26 und 27.

² Dieses aus dem Bromsilber berechnete Gewicht ist für einen geringen Überschufs an Salzsäure korrigiert worden. Die Korrektion, die natürlich hinzugefügt wurde, betrug im ersten Falle 0.00026 g, im zweiten 0.00007 g und im dritten 0.00009 g. Vergleiche die Daten auf Seite 114 und 115.

Verhältnis von Silber zu Chlorbaryum.

Dritte Reihe: Zweite neue Methode.

No. des Versuchs	Korrigiertes ¹ Gewicht des Chlorbaryums	Gewicht des angewandten Silbers	In der einen Filtrathälfte gefundenes Silber, plus d. Korrektur von 0.0001 g	Dem in d. anderen Filtrathälfte gefundenen Chlor entsprechenden des Silber	Vom Chlorbaryum erfordertes Silber, korrigiert	Verhältnis 2Ag:BaCl ₂ = 100:x	Atomgewicht des Baryums
38	4.2815	4.43558	0.00080	0.00078	4.4355	96.528	137.433
39	2.6488	2.74417	0.00063	0.00054	2.7440	96.531	137.459
40	5.9712	6.18547	0.00065	0.00118	6.1865	96.520	137.436
41	3.2841	3.40245	0.00060	0.00052	3.4023	96.526	137.449
Mittel						96.526	137.448

Während eines großen Theils der beträchtlichen Zeit, welche diese Analysen in Anspruch nahmen, hatte man allmählich Erfahrung in der Vergleichung von Opalescenzen gewonnen. Die Einzelheiten dieser Methode sind so ausführlich von STAS angegeben worden, daß ihre weitere Beschreibung hier nicht nötig ist. Bei den Endversuchen wurde das Chlorbaryum in einer großen Menge Wasser aufgelöst und in sehr verdünnter Lösung durch einen sehr geringen Überschuß von Silbernitrat zersetzt, nachdem man das Silber mit der größten Sorgfalt abgewogen und aufgelöst hatte. Nachdem die Mischung mehrere Tage lang gelegentlich geschüttelt war, ließ man den Niederschlag sich absetzen und zog mit einer Pipette zwei Proben von je 25 ccm ab. In der einen dieser Proben erzeugte etwas Salzsäure eine deutlichere Opalescenz, als eine äquivalente Silbermenge in der anderen, ein Beweis, daß zu viel Silber angewandt war. Deshalb fügte man bekannte Mengen Salzsäure sehr allmählich zu der Hauptmenge der Flüssigkeit, bis nach dem Schütteln und Absitzen zwei Proben der klaren überstehenden

¹ Bestimmungen 40 und 41 bildeten eine Fortsetzung der schon angeführten Versuche 28 und 29, und die Berechnung der Menge von wasserfreiem Chlorbaryum braucht nicht wiederholt zu werden. Das thatsächliche Gewicht des in Versuch 39 angewandten geglähten Chlorbaryums war 2.84851 (im leeren Raum); aber man fand, daß dieses eine Korrektur infolge von Chlorverlust im Betrage von 0.00025 g erforderte. In der Tabelle ist das korrigierte Gewicht angegeben. Da das in Versuch 38 angewandte Salz in Chlorwasserstoffgas gegläht war, so war keine Korrektur nötig. In Versuch 38 ist das in der dritten Spalte angegebene Silbergewicht um 0.00020 g geringer, als die thatsächlich gewogene Menge, da 0.20 ccm Normalsalzsäure hinzugefügt waren, um vor der Fällung die Neutralität des Chlorbaryums festzustellen.

Flüssigkeit nach der Behandlung mit Silbernitrat, bzw. Salzsäure gleich intensive Opalescenz zeigten. Diese Ähnlichkeit der Opalescenz wurde ferner bestätigt durch Messung der Höhen paralleler unbekannter Säulen der beiden Flüssigkeiten, welche man als gleich durchwölkt geschätzt hatte. Aus dem Mittel einer großen Anzahl von Ablesungen konnte man sich mit dem Resultat innerhalb 2 oder 3 Proc. leidlich sicher fühlen, entsprechend einem Fehler von nicht mehr als 1 oder 2 Zehntel Milligramm Silber in dem Volum der benutzten Lösung.

Zum Beispiel fand man bei der ersten unten verzeichneten Analyse in drei vorläufigen Versuchen, daß etwa 0,3 ccm Normal-salzsäure zu der übriggebliebenen Mischung hinzugefügt werden mußten, um den gewünschten Punkt zu erreichen. Deshalb wurde diese Menge hinzugesetzt und abermals zwei Proben herausgenommen, wie vorher behandelt und verglichen.

Lösung, welche mit HCl versetzt war				Lösung, welche mit AgNO ₃ versetzt war			
9.5 ccm		Höhe erschienen gleich mit		10.0 ccm			
10.5	„	„	„	„	„	10.0	„
10.3	„	„	„	„	„	10.0	„
10.1	„	„	„	„	„	10.0	„
9.2	„	„	„	„	„	10.0	„
Mittel 9.9 ccm		Höhe erschienen gleich mit		10.0 ccm.			

Dieses Mittel erweist, daß die Gleichheit der Wolkenbildung nunmehr innerhalb des wahrscheinlichen Versuchsfehlers liegt.

Man vergegenwärtigte sich indes, daß ein Fünftel der ursprünglichen Lösung bei den vorläufigen Versuchen verbraucht worden war. Demgemäß mußte die wahre Menge Salzsäure, welche zu der ursprünglichen Lösung hätte hinzugesetzt werden müssen, $\frac{1}{5} \times 0.3 = 0.375$, oder in der Praxis 0.4 ccm betragen. Es mußte deshalb, da diese Salzsäuremenge natürlich ein direktes Maß für den ursprünglich angewandten Silberüberschuß ist, von dem ursprünglichen Gewicht 0.4 mg abgezogen werden.

Naturgemäß wurde auch bei diesen endgültigen Bestimmungen möglichste Sorgfalt beobachtet; die Wiedergabe der zahllosen Einzelheiten wäre ermüdend. Die Methode ist die einfachste und leichteste von den vieren; und wenn man Erfahrung in der Vergleichung der Opalescenz erworben hat, so ist sie vielleicht auch die genaueste.

Verhältnis von Silber zu Baryumchlorid.

Vierte Reihe: Dritte Methode von Stas.

No. des Versuchs	Gewicht des krystallisierten Chlorbaryums	Gewicht des wasserfreien Chlorbaryums	Gewicht des angewandten Silbers	Gefundener Überschuss an Silber	Gesamtgewicht des Silbers	Verhältnis $2Ag:BaCl_2 = 100:x$	Atomgewicht des Baryums
	g	g	g	mg	g		
42	7.63858	6.50022 ¹	6.7346	0.4	6.7342	96.525	137.446
43	12.01793	[10.23365]	10.6067	4.4	10.6023	96.523	137.442
Mittel						96.524	137.445

Das Atomgewicht des Baryums.

Die Daten, welche sich auf die beiden mehr befriedigenden, in dieser Abhandlung im einzelnen beschriebenen Verhältnisse stützen, sind in sieben Reihen von Bestimmungen gruppiert. In den ersten drei Reihen, welche zehn Einzelversuche über das erste Verhältnis umfassen, sind die Einzelresultate nach dem Zustand des als Ausgangspunkt benutzten Chlorbaryums zusammengestellt. Diese Gruppierungsweise wurde angewandt, weil die analytischen Bedingungen notwendigerweise ganz einheitlich waren und der anfängliche Zustand des Salzes die wichtigste Verschiedenheit bildete. Nachdem diese Aufgabe befriedigend gelöst war, blieb die genaue Ermittlung des wahren Endpunktes bei der GAY-LUSSAC'schen Methode als wichtigste Nebenfrage übrig, die während der Bestimmung des zweiten Verhältnisses entschieden werden mußte. Deshalb wurden die letzten vier Reihen nach der Titrationsmethode gruppiert.

Aus dem Verhältnis von Chlorbaryum zu Silberchlorid:

	Atomgewicht des Baryums
	O = 16.000
I. fünf Versuche, $BaCl_2$ an der Luft geglüht	= 137.428
II. drei Versuche, $BaCl_2$ in HCl geglüht . .	= 137.446
III. zwei Versuche, $BaCl_2$ nicht geglüht . .	= 137.444
	<hr/> 137.439

¹ Diese Probe Chlorbaryum wurde durch Glühen in einem Chlorwasserstoffstrom entwässert. Die Probe, deren Gewicht darunter in Klammern angegeben ist, wurde nicht geglüht; doch wurde das Gewicht des wasserfreien Salzes nach der Proportion $7.63858:6.50022=12.01793:x$ berechnet.

Aus dem Verhältniss von Chlorbaryum zu Silber:

I. fünf Versuche, zweite Methode von STAS . . .	= 137.419
II. drei Versuche, erste neue Methode . . .	= 137.445
III. vier Versuche, zweite neue Methode . . .	= 137.449
IV. zwei Versuche, dritte Methode von STAS . . .	= 137.445
	<hr/>
	137.440

Vor der Besprechung dieser Mittelwerthe mag es angebracht sein, die aus Brombaryum erhaltenen Resultate nochmals anzuführen. Diese letzteren Resultate können in zwei Gruppen von je zwei Reihen eingeteilt werden, wobei der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Reihen von ihrer relativen Genauigkeit abhängt.

Aus dem Verhältniss von Brombaryum zu Silberbromid:

I. Versuche 3 bis 12	Ba = 137.424
II. Versuche 13 bis 19	Ba = 137.439
	<hr/>
	137.431

Aus dem Verhältniss von Brombaryum zu Silber:

I. Versuche 3 bis 12	Ba = 137.422
II. Versuche 13 bis 19	Ba = 137.435
	<hr/>
	137.428

Gesamtmittel aus den vier Gruppen 137.434.

Die vier Gruppen, welche 11 Reihen und 49 Einzelresultate umfassen, stimmen demnach im wesentlichen in dem Ergebnis überein, dass das Atomgewicht des Baryums zwischen 137.42 und 137.45 liegt. Bei näherer Prüfung der Einzelheiten zeigt es sich, dass einzelne der Reihen vertrauenerweckender sind als andere. Allgemein ist die erste Reihe jeder Gruppe beträchtlich weniger vertrauenswürdig als die folgenden aus klaren Gründen. Die ersten Reihen der ersten und zweiten Gruppe haben ausserdem noch den Nachtheil, dass sie das Opfer ziemlich unbefriedigender Methoden waren. Da die wahrscheinlichsten Fehler in jedem Falle darauf abzielen, das beobachtete Atomgewicht zu erniedrigen, so erscheint das Aufserachtlassen dieser niederen Resultate überhaupt als das Träglichste.

Aus den vertrauenswerteren Resultaten, welche übrig bleiben, kann man folgendes Mittel ziehen:

Aus dem Verhältniss	BaCl ₂ :2 AgCl;	Ba = 137.445
„ „ „	BaCl ₂ :Ag ₂ ;	Ba = 137.446
„ „ „	BaBr ₂ :2 AgBr;	Ba = 137.439
„ „ „	BaBr ₂ :Ag ₂ ;	Ba = 137.435
	<hr/>	
	Mittel	137.441

Dieses Mittel ist überhaupt nur wenig verschieden von dem Gesamtmittel aus allen Bestimmungen 137.434, und somit kann man beide Mittel ohne ernstlichen Fehler als Atomgewicht des Baryums annehmen. In der That ist bei der gegenwärtigen Lage der Chemie die dritte Dezimalstelle bei einem hohen Atomgewicht von geringer oder keiner Bedeutung, und die runde Zahl 137.44 genügt für das exakteste Arbeiten.

Ein ausgezeichneter Beweis für die Reinheit des Materials und die Genauigkeit des Arbeitens läßt sich in der Vergleichung der Gewichte von Silber und Chlorsilber finden. Unter jedesmaliger Auslassung der weniger genauen ersten Reihen möchte ich nochmals die folgenden Zahlen anführen:

II.	$2\text{AgCl}:\text{BaCl}_2 = 100:x = 72.6563$
III.	$2\text{AgCl}:\text{BaCl}_2 = 100:x = 72.6555$
	<hr/>
	Mittel 72.6559
II.	$2\text{Ag}:\text{BaCl}_2 = 100:x = 96.524$
III.	$2\text{Ag}:\text{BaCl}_2 = 100:x = 96.526$
IV.	$2\text{Ag}:\text{BaCl}_2 = 100:x = 96.524$
	<hr/>
	Mittel 96.5247
Demnach	$\text{Ag}:\text{AgCl} = 72.6559:96.5247$
	$= 107.930:143.387$

Demgemäß wird für das Atomgewicht des Chlors der Wert 35.457 gefunden, eine mit der von STAS auf einem anderen Wege gefundenen genau identische Zahl. Eine ähnliche Vergleichung der Gewichte des Silbers und Bromsilbers ist schon in der fünften Spalte der Tabelle auf Seite 470 von Band 3 dieser Zeitschrift aufgeführt worden.

Es bleibt nur noch übrig, diese Zahlen mit den älteren schon angeführten zu vergleichen. Offenbar verdienen alle für Baryum gefundenen Resultate, welche sich auf die Umwandlung von Chlorbaryum in Baryumsulfat gründen, sowie auch alle Resultate, bei denen das Krystallwasser eine Rolle spielt, kein Vertrauen. Die ungenügende Kenntniss hinsichtlich der GAY-LUSSAC'schen Methode, die MARIGNAC und DUMAS im Jahre 1858 handhabten, genügt völlig, um ihre unbefriedigenden und abweichenden Resultate zu erklären. Man sollte erwarten, das Verhältniss von Chlorbaryum zu Silberchlorid als von allen alten Verhältnissen am genauesten bestimmt vorzufinden, und in der That erhielt TURNER auf diese Weise im Jahre 1829 ein sehr gutes Resultat (137.45). Andererseits war MARIGNAC's einziges Resultat nach dieser Methode (137.14) viel zu

niedrig. Die Beschreibung seiner Arbeit ist so wenig eingehend, als eine Vermutung über den Grund für diese Abweichung nicht an Platze ist; eine solche Vermutung ist auch deshalb unnötig, weil ein einzelner Versuch nicht ins Gewicht fallen kann.

Das neue Resultat für das Atomgewicht des Baryums, auf die verschiedenen gegenwärtig gebräuchlichen Normen bezogen, ist unten angegeben. Wie früher ist die mathematische Feststellung des „wahrscheinlichen Fehlers“ ausgelassen, weil dieser Fehler so gering ist, daß er keine Bedeutung besitzt.

Sauerstoff = 16.00,	Baryum = 137.44
„ = 15.96,	„ = 137.10
„ = 15.88,	„ = 136.41.

Cambridge, Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1893.

Über Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure.

Von
CONRAD BANSÄ.

I. Mitteilung.

Der Phosphor verdankt bekanntlich seinen Namen der Eigenschaft, beim Liegen an der Luft weißse, im Dunkeln leuchtende Nebel zu bilden. Schon sehr frühzeitig wurde die Ursache dieser Erscheinung in einem Oxydationsprozeß des Phosphors gefunden, aber bis heute ist der hierbei statthabende chemische Vorgang nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt.

Im Jahre 1796 beschrieb zuerst PELLETIER¹ einen Apparat, mit dessen Hilfe er eine wässerige Lösung jener Oxydationsprodukte des Phosphors herzustellen imstande war. Die Untersuchung der so erhaltenen sauren Flüssigkeit, an der sich u. a. BERZELIUS,² DULONG,³ THÉNARD,⁴ FOURCROY und VAUQUELIN⁵ und PAGELS⁶ beteiligten, führte schließlicly allgemein zu der Ansicht, daß dieselbe ein Gemisch von phosphoriger und Phosphorsäure in wässeriger Lösung darstelle.

Im Jahre 1877 gelang es aber THEODOR SALZER,⁷ durch unvollständige Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Soda das im Gegensatz zum phosphorigsauren und phosphorsauren Natrium schwerlösliche, vorzüglich krystallisierende saure Natriumsalz einer bis dahin gänzlich übersehenen und unbekannten Säure des Phosphors zu gewinnen. SALZER nannte diese neue Säure, die in der sauren Flüssigkeit neben phosphoriger und Phosphorsäure enthalten ist, „Unterphosphorsäure“.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen stellte SALZER einen im Prinzip dem PELLETIERSchen ähnlichen Apparat zusammen, um

¹ CRELL, *Ann. Chim. Phys.* (1796) 2, 447.

² BERZELIUS, 3. Orig.-Aufl. von WÖHLER (1833) 2, 69. Derselbe, *Ausg. von BLÖDE* (1820) 1, 625.

³ *Ann. Chim. Phys.* 2, 141.

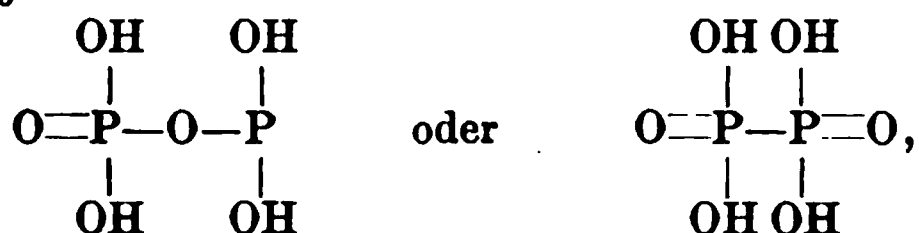
⁴ *Ann. Chim. Phys.* 85, 326.

⁵ Nach GMELIN, *Handb. der Chem.* 4. Aufl. (1844) 2, 28 u. 29.

⁶ *Journ. pr. Chem.* 69, 24.

⁷ *Lieb. Ann.* (1877) 187, 322; (1878) 194, 28; (1882) 211, 1; (1885) 232, 114 u. 271.

die Oxydation des Phosphors zu Unterphosphorsäure und das Auf-
lösen des Oxydationsproduktes in Wasser unter möglichst günstigen
Umständen vornehmen zu können. Er gewann die freie Säure in
wässriger Lösung, indem er deren Bleisalz mit Schwefelwasserstoff,
oder das saure Baryumsalz mit Schwefelsäure zersetzte, erforschte
die wesentlichsten Eigenschaften der neuen Säure, gab einige Me-
thoden zur Erkennung und zur quantitativen Bestimmung derselben
an und stellte ihre Zusammensetzung fest. Er gelangte so zu der
Formel $H_4P_2O_6$ und zu der wahrscheinlichen Strukturformel:



von denen er der ersteren den Vorzug giebt.

Die Unterphosphorsäure ist demnach eine vierwertige Säure, die
sich durch Zusammentreten eines Moleküls phosphoriger Säure
mit einem Molekül Orthophosphorsäure unter Abspaltung von 1 Mo-
lekül Wasser entstanden denken kann, entsprechend der Bildung
von Pyrophosphorsäure aus 2 Molekülen Orthophosphorsäure.

Schließlich beschrieb SALZER eine ganze Reihe unterphosphor-
saurer Salze, und zwar 5 Kaliumsalze von verschiedenem Säure-
gehalt, ebenso 5 Natriumsalze, 3 Ammonium-, 2 Baryum-, 2 Cal-
cium-, 2 Magnesiumsalze, 1 Silber- und 1 Bleisalz.

Seit den grundlegenden Untersuchungen SALZERS sind die Unter-
phosphorsäure und ihre Salze von verschiedenen Chemikern ein-
gehend studiert worden. Im folgenden gebe ich eine Übersicht über
die mir bekannten einschlägigen Veröffentlichungen.

J. CORNE¹ stellte Unterphosphorsäure durch Oxydation von
Phosphor mit Kupfernitrat dar.

J. PHILIPP² gewann Silbersubphosphat aus Phosphor, verdünnter
Salpetersäure und Silbernitrat.

A. SÄNGER³ stellte verschiedene Ester der Unterphosphorsäure
dar, um die Molekulargröße derselben festzustellen. Dieser Zweck
wurde jedoch nicht erreicht, da sich die dargestellten Ester als nicht
stabil und bei höherer Temperatur leicht zersetzlich erwiesen. Er
gab eine neue Bildungsweise von Unterphosphorsäure aus Silber-

¹ *Journ. Pharm. Chim.* [5] 6, 123; Auszug im *Chem. Centrbl.* (1882) 611.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) 16, 749.

³ *Lieb. Ann.* (1885) 232, 1.

nitrat und phosphoriger Säure und beschrieb ein krystallisiertes Hydrat derselben $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

A. JOLY wiederholte einige der Versuche SALZERS, wobei er im wesentlichen zu denselben Resultaten gelangte.¹ Er untersuchte eingehend die Bildung des Mono- und Dibaryumsubphosphates und gewann ersteres direkt aus der ursprünglichen sauren Flüssigkeit, indem er dieselbe mit $\frac{1}{4}$ der Menge Baryumcarbonat versetzte, die zur Neutralisation der Flüssigkeit nötig wäre. Es krystallisiert dann nur Monobaryumsubphosphat aus, während phosphorsaures und phosphorigsaures Baryum gelöst bleiben.² Er stellte ferner durch Verdunsten einer wässerigen Unterphosphorsäurelösung im Vakuum zwei krystallisierte Hydrate der Unterphosphorsäure, ein „normales“ und ein „sekundäres“, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ und $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, dar,³ studierte deren thermisches Verhalten beim Lösen in Wasser, ihre Neutralisationswärme gegen Sodalösung⁴ und ihre Zersetzung bei höherer Temperatur unter verschiedenen Bedingungen.⁵ Das von SÄNGER beschriebene Hydrat hält er für ein Gemisch seiner beiden Hydrate.

P. DRAWE⁶ verbesserte die SALZERSche Darstellungsweise der Unterphosphorsäure, indem er die weißen Nebel nicht in Wasser, sondern in Natriumacetatlösung auffing. Auf diese Weise erhielt er direkt das Dinatriumsubphosphat, und die Ausbeute an Unterphosphorsäure wurde weit größer, da die Lösung des Natriumsalzes im Gegensatz zu der freien Säure durchaus beständig ist. Er prüfte die Darstellungsweise von CORNE, fand sie aber weniger vorteilhaft, als die nach SALZER. Schließlich vervollkommnete er die von SALZER herührende titrimetrische Methode zur Bestimmung der Säure mittels Kaliumpermanganat und beschrieb die neutralen Subphosphate des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Kupfers und Zinks, sowie die neutralen Natriumdoppelsalze des Nickels, Kobalts und Cadmiums.

J. PALM⁷ brachte einige neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der Strukturformel der Unterphosphorsäure und entschied sich für die zweite von SALZER aufgestellte Formel. Er stellte die neutralen

¹ *Compt. rend.* (1885) 101, 1058.

² *Compt. rend.* (1885) 101, 1148.

³ *Compt. rend.* (1886) 102, 110.

⁴ *Compt. rend.* (1886) 102, 259.

⁵ *Compt. rend.* (1886) 102, 760 u. 1065.

⁶ Inaug.-Diss., Rostock 1888; Auszug: *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1888) 21, 3401.

⁷ Inaug.-Diss., Rostock 1890.

Subphosphate des Mangans, Berylliums, Eisenoxyds, Eisenoxyduls, Chroms, Aluminiums und Wismuts, sowie das neutrale Natriumdoppelsalz des Mangans dar.

AMAT¹ wendete die von H. ROSE für die phosphorige Säure empfohlene analytische Methode mittels Quecksilberchlorid mit Erfolg auf die Unterphosphorsäure an und machte nähere Angaben über die Titration der Unterphosphorsäure mit Kaliumpermanganat.

RAMMELSBERG² stellte das neutrale und das saure Lithiumsubphosphat und das neutrale und saure Thalliumsubphosphat dar, welches letztere ein Doppelsalz von Mono- und Dithalliumsubphosphat ist. In betreff der Baryumsalze fand er, daß das neutrale Salz aus der Lösung in Säuren durch Ammoniak gefällt wird, und das saure aus der Lösung des neutralen in Salzsäure krystallisiert. Ferner untersuchte er die Subphosphate des Magnesiums und des Berylliums. Beim Erhitzen bei Luftausschluss verwandeln sich nach seiner Angabe die wasserfreien neutralen Subphosphate ohne Gewichtsverlust in ein Gemisch von Pyrophosphat und Phosphormetall.

Meine Arbeit bezweckte die Darstellung von Kaliumdoppelsalzen der Unterphosphorsäure. Dieselbe wurde im Anorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt. Die krystallographischen Angaben verdanke ich Herrn Dr. W. MÜLLER, Assistent am Mineralogischen Institut derselben Hochschule.

Die folgenden Seiten enthalten die Beobachtungen, die ich bei der Bearbeitung dieses Gebietes machte.

Gewinnung des Ausgangsmaterials.

Das Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen bildete das Di- und Tetrakaliumsubphosphat.

Das Dikaliumsubphosphat läßt sich nicht, wie das entsprechende Natriumsalz, direkt aus den Oxydationsprodukten des Phosphors an der Luft gewinnen. Hier krystallisiert nach SALZER zuerst phosphorsaures Kalium aus, und in der Mutterlauge ist das unterphosphorsaure vom phosphorigsauren Salze nicht zu trennen.

SALZER empfiehlt daher, zur Darstellung desselben Monobariumsubphosphat durch Kaliumsulfat zu zersetzen, und in dieser Weise habe ich auch mein gesamtes Kaliumsalz gewonnen.

¹ *Compt. rend.* (1890) 111, 676.

² *Sitzungsb. kgl. preuss. Akad.* (1891), 753. Abdruck im *Journ. pr. Chem.* N. F. (1892) 45, 153.

Es wurde zunächst durch Oxydation des Phosphors bei beschränktem Luftzutritt und Auffangen der Dämpfe in einer Lösung von Natriumacetat Dinatriumsubphosphat hergestellt. Ich benutzte dazu anfangs den SALZER-DRAWESCHEN Apparat

Etwa 5—6 cm lange Phosphorstangen wurden zu je einer in weithalsige Fläschchen hereingestellt, um deren Hals je ein Bindfaden geschlungen war, und soviel einer 25⁰/₀igen Natriumacetatlösung hinzugegossen (ca 50 ccm), daß die Phosphorstangen noch etwa 1 cm aus der Flüssigkeit hervorragten. Die Fläschchen wurden zu 7 Stück in irdene Töpfe gestellt, so daß die freien Enden der Bindfäden über den Rand derselben fielen, und das Ganze mit einer Glasplatte bedeckt. Nachdem der Apparat einige Tage in einem kühlen Raume gestanden hatte, war der Boden der Fläschchen mit einer weißen Krystallkruste bedeckt, und das aus der Flüssigkeit hervorragende Ende der Phosphorstangen zum größten Teile oxydiert. Die Salzkrusten aus den Fläschchen wurden dann gesammelt, und die freie Essigsäure enthaltende Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Das so gewonnene Rohsalz wurde durch Umkrystallisieren aus 6 Teilen heißen Wassers gereinigt. Bei der Neubeschickung des Apparates wurden dieselben Phosphorstangen wieder verwendet und, wenn sie schließlich zu kurz geworden waren, auf Glasfüße gesetzt, die aus einem kurzen Stück Verbrennungsrohr bestanden.¹

Da ich aber ziemlich bedeutende Mengen von Dinatriumsubphosphat darstellen mußte, erwies sich die etwa wöchentlich wiederkehrende Neubeschickung des Apparates als recht lästig und zeitraubend. Außerdem standen die Phosphorstangen in den Fläschchen, namentlich wenn sie durch Glasfüße verlängert waren, recht unsicher. Ich gab deshalb dem Apparat folgende Form:

5—6 cm lange Phosphorstangen durchbohrte ich unter Wasser der Länge nach mit Hilfe einer langen, starken Stopfnadel, was ohne Schwierigkeiten gelang, wenn der Phosphor eine Weile in Wasser von gegen 40⁰ gelegen hatte, und zog durch die Phosphorstangen Bindfäden, deren eines Ende durch einen Knoten gegen Durchgleiten gesichert war. Die freien Enden der Bindfäden führte ich von innen nach außen durch die Löcher eines schwach konischen Porzellangefäßes mit siebartig durchlöchertem Boden und umgelegtem Rande, und auf der anderen Seite durch kleine Korkstopfen,

¹ Vergl. DRAWE, Inaug.-Dissert. Seite 12 ff.

so daß die Fäden von denselben in jeder Lage festgehalten wurden, aber doch hin und her bewegt werden konnten. 20 Phosphorstangen wurden so an einem Porzellengefäß befestigt, und die übrigen Löcher des letzteren bis auf etwa 10—15, welche der Luft Zutritt gewähren sollten, verstopft. Das Ganze wurde nun auf ein 1 l einer 25%igen Natriumacetatlösung enthaltendes cylindrisches Glasgefäß von etwa demselben Durchmesser wie das Porzellengefäß gestülpt, so daß die Phosphorstangen in die Flüssigkeit hineinhingen, und die Bindfäden so weit durch die Korkstopfen gezogen, daß jede Phosphorstange etwa 1 cm aus der Flüssigkeit hervorragte.

War der Apparat einmal in dieser Weise hergerichtet, so hatte ich, wenn der Phosphor bis auf den Flüssigkeitsspiegel oxydiert, und der Boden des Gefäßes mit einer Salzkruste bedeckt war, zur Neubeschickung des Apparates nichts weiter zu thun, als das Porzellengefäß mit den daran hängenden Phosphorstangen auf ein anderes ähnliches, 1 l Natriumacetatlösung enthaltendes Glasgefäß zu setzen und abermals die Fäden so weit durch die Korkstopfen zu ziehen, daß jede Phosphorstange 1 cm aus der Flüssigkeit herausragte.

Ein anderer Vorteil dieser Anordnung beruht auf der von SALZER erwähnten Thatsache, daß die Oxydation des Phosphors um so rascher vor sich geht, je mehr Phosphorstangen man in ein und demselben Raume der Oxydation unterwirft, wahrscheinlich infolge einer stärkeren Ozonisierung der Luft. In der That war der Phosphor bei meiner Anordnung in der Regel schon nach 3—4tägigem Stehen an einem kühlen Orte soweit oxydiert, wie in den Töpfen von SALZER nach einer Woche. Die Ausbeute an Unterphosphorsäure war anscheinend dieselbe. Eine Selbstentzündung des Phosphors, wie sie in den SALZERSchen Töpfen nicht selten vorkommt, trat bei meinem Apparat, wenn er in einem kühlen Raume stand, niemals eingetreten, da sich derselbe von vornherein so stark mit weissen Dämpfen füllte, daß die Entzündung unmöglich gemacht wurde.

Das auf diese Weise gewonnene, durch Umkrystallisieren gereinigte Dinatriumsubphosphat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{aq.}$ wurde nunmehr in das saure Baryumsalz der Unterphosphorsäure $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{aq.}$ übergeführt. SALZER giebt hierzu folgende Anweisung:

16 g Dinatriumsubphosphat werden in 1 l Wasser gelöst, 6 ccm Salzsäure (vom spez. Gew. 1.124) und dann eine Auflösung von

12 g Chlorbaryum in 120 ccm Wasser zugefügt. Nach 1—2 Tagen ist die Auskrystallisation beendet, worauf die Krystalle auf einem Filter gesammelt, kalt gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Allein ich erhielt auf diese Weise verschiedene Male gar keine Krystalle. Ich versuchte daher, die Lösung etwas einzudampfen. Hierbei schied sich ein weißes Pulver aus, das sich als Dibaryumsubphosphat $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6$ erwies. Aus dem etwa $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens betragenden Filtrat von diesem Niederschlag krystallisierte dann beim Erkalten Monobaryumsubphosphat in schönen, glänzenden Stängelchen aus.

In der Folge verwendete ich konzentriertere Lösungen, indem ich 144 g Dinatriumsubphosphat in 6 l Wasser unter Erwärmen löste und dazu 36 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.124) und dann eine heiße Lösung von 108 g $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq.}$ in 720 ccm Wasser unter Umrühren hinzugoss und weiter umrührte, bis sich ein krystallinischer Niederschlag von $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$ gebildet hatte, was bereits nach einigen Sekunden der Fall war. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltriert, gewaschen und zwischen Filtrierpapier trocken gepreßt. Das so erhaltene Präparat war durchaus rein. Da ich dasselbe zur Darstellung des Dikaliumsubphosphats ganz fein pulvern mußte, war es für mich auch vorteilhafter, es in dieser mikrokrySTALLINISCHEN Form zu erhalten. 144 g Dinatriumsubphosphat lieferten auf diese Weise über 100 g Monobaryumsubphosphat.

Dieses Salz hätte, wie oben angeführt, nach JOLY auch direkt aus den Oxydationsprodukten des Phosphors an der Luft gewonnen werden können, aber diese Methode setzt voraus, daß man diese Oxydationsprodukte in Wasser, statt, wie ich es that, in Natriumacetatlösung auffängt, ein Verfahren, das nach DRAWES Erfahrungen eine viel geringere Ausbeute an Unterphosphorsäure liefert.

Das Monobaryumsubphosphat wurde, genau nach SALZERS Vorschrift, möglichst fein pulverisiert und gesiebt, und 10 Teile davon mit einer Auflösung von 5.22 Teilen Kaliumsulfat in 50 bis 60 Teilen Wasser in eine Flasche geschlemmt und unter öfterem Umschütteln so lange bei etwa 50° digeriert, bis eine herausgenommene Probe keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab. Diese Umsetzung des sauren unterphosphorsauren Baryums und schwefelsauren Kaliums zu schwefelsaurem Baryum und dem leicht löslichen unterphosphorsauren Kalium dauerte 2—4 Tage. Das Baryumsulfat wurde dann abfiltriert, und die Flüssigkeit zur Krystallisation ein-

gedampft. Beim Erkalten scheiden sich dann selbst aus kleinen Flüssigkeitsmengen sehr schöne, gut ausgebildete, große Krystalle von Dikaliumsubphosphat, teils als Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser, teils als schiefrhombische Tafeln mit 2 Mol. Wasser aus.

Dieselben lösen sich in 3 Teilen kalten und in 1 Teil heißen Wassers; allein ich erhielt niemals eine ganz klare Lösung, dieselbe zeigte vielmehr stets eine geringe Trübung, die ich durch mehrfaches Filtrieren durch ein dichtes Filter beseitigte. Beim längeren Stehen, auch in verschlossener Flasche, bildete sich meistens in der so geklärten Lösung des Dikaliumsubphosphats wiederum eine geringe Trübung, die sich auf dem Boden der Flasche absetzte. Dieselbe war aber zu gering, um untersucht werden zu können; ich mußte sie daher unberücksichtigt lassen. Auch SALZER hatte in der Lösung des Tetranatriumsubphosphats eine derartige Trübung beobachtet und dieselbe auf Spuren von Calciumsubphosphat zurückgeführt. Diese Erklärung dürfte wohl auch für meine Lösung zutreffen.

Das Tetrakaliumsubphosphat ist ebenfalls bei weitem nicht so einfach darzustellen, wie das entsprechende Natriumsalz, da es nicht wie jenes in Wasser verhältnismäßig schwer löslich ist (1:50 in kaltem Wasser), sondern vielmehr an der Luft zerfließt.

Das Kaliumkarbonat zerlegt das Dikaliumsubphosphat nur bis zur Bildung von Trikaliumsubphosphat.

SALZER löst 1 Molekül des zweiviertelsauren Salzes mit 2 Molekülen Kalihydrat in Wasser, dampft zur Syrupdicke ein und bringt dann die Masse in den Exsikkator. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer nadelförmigen Krystallmasse, die, zwischen Fließpapier geprefst und in $\frac{1}{4}$ Wasser gelöst, beim freiwilligen Verdunsten schöne rhombische Tafeln giebt.

Aber dieser letzte Umstand des „freiwilligen Verdunstens“ macht dies Verfahren für die Darstellung größerer Mengen so unbequem, daß ich auf andere Weise zum Ziele zu kommen versuchte, und zwar durch eine entsprechende Umsetzung von Dibaryumsubphosphat mit Kaliumsulfat, wie bei der Darstellung des sauren Salzes. Aus den Mutterlaugen des Monobaryumsubphosphats fällte ich, der Angabe RAMMELSBERGS entsprechend, mit Ammoniak neutrales unterphosphorsaures Baryum und digerierte dieses in fein gepulvertem Zustande mit der berechneten Menge Kaliumsulfatlösung. Aber ich hatte damit keinen Erfolg. Denn nachdem die Flüssigkeit einige Zeit auf das darin suspendierte Baryumsalz eingewirkt

hatte, war in derselben zwar Unterphosphorsäure nachzuweisen, die Reaktion blieb aber bald stehen, und die Menge der in Lösung gegangenen Unterphosphorsäure vermehrte sich nicht mehr. Es scheint hier also ein Gleichgewichtszustand einzutreten, indem die Umsetzung gleichzeitig auch im entgegengesetzten Sinne verläuft, ähnlich wie Baryumkarbonat durch eine Lösung von Kaliumsulfat ebenfalls nicht vollständig zersetzt wird. Durch Anwendung von Lösungen von verschiedener Konzentration und Digestion bei verschiedenen Temperaturen liefs sich nichts an diesem Verhalten ändern.

Schließlich mußte ich mich damit begnügen, das Tetrakaliumsubphosphat in Lösung zu erhalten, indem ich eine abgewogene Menge bei 100° entwässerten Dikaliumsubphosphats in Wasser löste und mit der berechneten Menge kaliumkarbonatfreier Kalilauge von bekanntem Gehalt versetzte.

Auch hier erhielt ich nie eine ganz klare Lösung, und wenn ich sie durch Filtrieren geklärt hatte, bildete sich beim Stehen wieder eine geringe Trübung.

Allgemeines über die Bildung von Doppelsalzen der Unterphosphorsäure aus Alkalisubphosphaten und Schwermetallsalzen und deren Analyse.

DRAWE und PALM hatten ihre Natriumdoppelsalze sämtlich aus dem neutralen unterphosphorsauren Natrium dargestellt. Dieselben waren sämtlich nach der allgemeinen Formel $\text{Me}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + x \text{ aq.}$ oder $\text{Me}^{\text{II}}\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6 + x \text{ aq.}$ zusammengesetzt. Von dem Verhalten der Dinatriumsubphosphatlösung gegen die Lösungen von Schwermetallsalzen giebt DRAWE an, daß er damit stets nur die nadelförmigen Krystalle des normalen Schwermetallsubphosphats erhalten habe, auch bei Anwendung eines grossen Überschusses von Dinatriumsubphosphat. Ich kann diese Beobachtung bestätigen.

Anders verhält sich das Dikaliumsubphosphat gegen Nickel-, Kobalt-, Cadmium-, Zink-, Mangan- und Kupferlösungen. Mit diesen erhält man, je nachdem man das Dikaliumsubphosphat oder das Schwermetallsalz im Überschusse anwendet, Niederschläge von verschiedener Krystallform und Zusammensetzung. Die mit einem Überschufs von Schwermetallsalz entstehenden Niederschläge bilden mikroskopische Nadeln oder anscheinend amorphe Pulver und sind die normalen Subphosphate der Schwermetalle, von der Formel $\text{Me}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_6 + x \text{ aq.}$

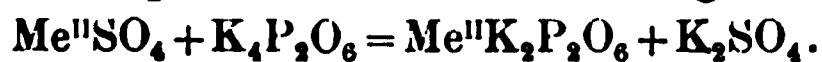
Die anderen zeigen verschiedene Krystallformen und sind Doppelsalze von saurem Kaliumsubphosphat mit den für sich nicht bekannten sauren Subphosphaten der Schwermetalle, entsprechend der allgemeinen Formel $Me^{II}H_2P_2O_6 + xK_2H_2P_2O_6 + y aq.$, wobei x gleich 1 oder 3 ist. Da ich die Schwermetalle stets als Sulfate verwendete, läßt sich die Entstehung dieser Doppelsalze durch folgende allgemeine Formel darstellen:



Von derartigen Verbindungen habe ich sechs, nämlich die des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Zinks, Mangans und Kupfers dargestellt.

Analoge Natriumverbindungen sind nicht bekannt.

Das Tetrakaliumsubphosphat verhält sich gegen Lösungen von Kobalt- und Nickelsulfat ganz analog dem Tetranatriumsubphosphat. Mit einem Überschuß des Schwermetallsalzes erhält man die normalen Subphosphate des Kobalts und Nickels, mit einem Überschuß von Subphosphat Doppelsalze von der Formel $Me^{II}K_2P_2O_6 + x aq.$, entsprechend der Gleichung:



Alle diese Salze lösen sich leicht in Salzsäure und in Salpetersäure. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. In verdünnter Schwefelsäure lösen sie sich leicht, es bleibt aber stets eine geringe Trübung zurück, die auch beim Erhitzen nicht verschwindet. In Essigsäure sind sie unlöslich.

Auf wesentlich andere Weise als bei den obigen Doppelsalzen gelangte ich schließlich zu einem neutralen Kalium-Natrium-Subphosphat.

Analytische Methoden.

Für die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure hat SALZER ein maßanalytisches Verfahren mittels Kaliumpermanganatlösung angegeben, das von DRAWE weiter ausgebaut worden ist. Ich habe mich genau an die Angaben des letzteren gehalten.

Der Titer der Permanganatlösung wurde mit Oxalsäure gestellt, und die Titration derart vorgenommen, daß eine abgewogene Menge des ganz fein gepulverten Salzes in heißem, gut ausgekochtem Wasser aufgeschwemmt, und dann Kaliumpermanganat im Überschuß zugegeben wurde. Nachdem die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt war, wurde verdünnte Schwefelsäure, oder, da die Salze in Salpetersäure leichter löslich sind, besser Salpetersäure hinzugefügt, worauf sich die Flüssigkeit heller färbte, und der Überschuß von

Permanganat zum Teil als Manganhyperoxydhydrat ausschied. Dieser Überschufs wurde durch eine abgemessene Menge Oxalsäurelösung von bekanntem Titer wieder reduziert, und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert. Eine direkte Titration der Unterphosphorsäure mit Permanganatlösung ist nämlich nicht genau ausführbar, da die Entfärbung der letzteren nicht rasch genug vor sich geht, um eine scharfe Beobachtung der Endreaktion zu gestatten. Ferner muß die Unterphosphorsäure möglichst kurze Zeit mit der zuzusetzenden Schwefel- oder Salpetersäure in Berührung gelassen werden, da sie von diesen Säuren in Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure zerlegt wird. Die Salpetersäure nimmt, wie SALZER gefunden hat, während der Titration keinen Anteil an der Oxydation der Unterphosphorsäure.

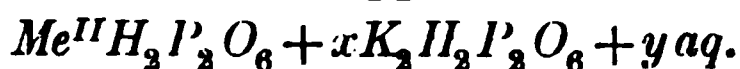
Das Kalium wurde in den meisten Fällen nach dem von DRAWE für die Natriumdoppelsalze angewandten Verfahren durch eine einzige Operation von Schwermetall und der Säure getrennt: Eine abgewogene Menge des Salzes wurde zweimal mit bromhaltiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, wodurch die Unterphosphorsäure vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen, und durch Kochen mit überschüssigem Atzbaryt Phosphorsäure und Schwermetall gleichzeitig ausgefällt. Das Filtrat davon wurde durch verdünnte Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, das schwefelsäurehaltige Filtrat eingedampft, und der Rückstand durch Glühen in einer Platinschale, zuletzt unter Zusatz von etwas festem Ammoniumkarbonat, in neutrales Kaliumsulfat verwandelt und als solches gewogen. Nur beim Zinksalz war diese Methode nicht anwendbar.

Die Schwermetalle, ausser Zink und Mangan, wurden nach den Vorschriften von RÜDORFF¹ elektrolytisch bestimmt.

Der Gehalt an Krystallwasser wurde aus der Differenz berechnet.

Das Nähere über Darstellung, Verhalten und Zusammensetzung meiner Doppelsalze findet sich im speziellen Teile angegeben.

Saure Doppelsalze.



Die von mir dargestellten sauren unterphosphorsauren Doppelsalze des Kaliums mit den Schwermetallen zersetzen sich sämtlich

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 3. 197. 695.

leicht mit Wasser, wobei das neutrale Schwermetallsubphosphat entsteht. Am leichtesten zersetzen sich die Doppelsalze des Zinks, Kupfers und Cadmiums, in geringerem Maße die des Nickels und Kobalts, am wenigsten das des Mangans.

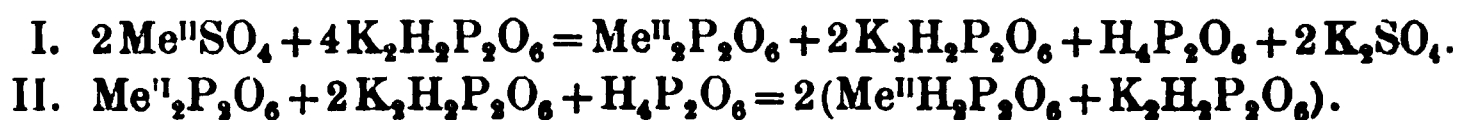
Diese Eigenschaft meiner Doppelsalze machte ihre Reindarstellung ganz besonders schwierig. Anfangs benutzte ich Lösungen von Dikaliumsubphosphat und von Schwermetallsulfaten, die in 100 ccm eine Anzahl von Grammen des Salzes enthielten, welche ungefähr dem zwanzigsten Teil ihres Molekulargewichtes entsprach. Zu einem sehr bedeutenden Überschuss von Dikaliumsubphosphatlösung liefs ich bei gewöhnlicher Temperatur die andere Lösung langsam hinzufliessen. Die auf diese Weise entstehenden krystallinischen Niederschläge wurden abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die Analyse der auf unglasiertem Porzellan getrockneten Niederschläge ergab aber dann meist ungenaue Resultate, und im Mikroskop zeigten sich die Krystalle stark angegriffen und oft mit feinem amorphen Pulver oder winzigen Nadelchen untermischt.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, dieser Zersetzung der Doppelsalze durch das Wasser der Lösungen und durch das Waschwasser vorzubeugen, fand ich schliesslich bei der Darstellung des Kupfersalzes, welche mir besondere Schwierigkeiten bereitete, dafs die Krystalle von einer konzentrierten Lösung von Dikaliumsubphosphat durchaus nicht angegriffen werden.

Wurden einige gut ausgebildete Krystalle des Doppelsalzes auf dem Objektglase eines Mikroskops mit einigen Tropfen Wasser benetzt, so zerfielen sie in kurzer Zeit vollständig zu einem amorphen Pulver, und gleichzeitig schieden sich feine Nadelchen aus. Mit einer konzentrierten Dikaliumsubphosphatlösung in Berührung gebracht, blieben sie dagegen ganz unverändert.

Andererseits verwandelten sich die Prismen des normalen Nickelsubphosphats in Berührung mit einer konzentrierten Dikaliumsubphosphatlösung allmählich in die tafelförmigen Krystalle des Doppelsalzes. Besonders lehrreich war folgende Beobachtung, die ich beim Zinksalz machte. Einige Krystalle des Doppelsalzes wurden auf dem Objektglas mit konzentrierter Dikaliumsubphosphatlösung übergossen. Sie blieben vollständig unverändert. Nach Verdünnung der Subphosphatlösung mit etwas Wasser zerfielen sie in wenigen Sekunden zu amorphem Pulver. Als aber nach einiger Zeit die Lösung durch Verdunsten wieder konzentrierter geworden war, schieden sich wieder eine grofse Anzahl der tafelförmigen Krystalle aus.

Auf Grund dieser Beobachtungen verwendete ich in der Folge konzentriertere Lösungen. Die Bildung des Doppelsalzes geht dann in der Weise von statten, daß beim Vermischen der beiden Lösungen zuerst normales Schwermetallsubphosphat entsteht, welches dann unter dem Einflusse des überschüssigen Dikaliumsubphosphats und der frei gewordenen Unterphosphorsäure in das Doppelsalz übergeht. Dieser Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Äußerlich machten sich diese beiden Stadien der Reaktion, besonders beim Cadmium, Zink, Mangan und Kupfer, dadurch bemerkbar, daß erst ein dicker amorpher Niederschlag entstand, der dann allmählich unter beträchtlicher Volumverminderung krystallinisch wurde. Bei Anwesenheit von zu viel Wasser verläuft die Gleichung II gleichzeitig auch im umgekehrten Sinne, so daß der Niederschlag dann aus einem Gemisch des Doppelsalzes und des normalen Schwermetallsubphosphats besteht.

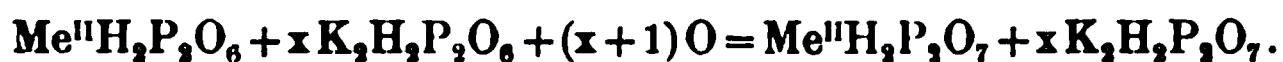
Die Niederschläge wurden ohne Auswaschen auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Ein geeignetes Mittel zum Auswaschen derselben habe ich nicht finden können. Von Alkohol oder Eisessig werden die Doppelsalze zwar nicht angegriffen, in diesen ist aber auch das Dikaliumsubphosphat unlöslich.

Die starke zersetzende Wirkung des Wassers auf diese Doppelsalze dürfte wohl auch der Grund dafür sein, daß mit Dinatriumsubphosphat bisher keine ähnlichen Verbindungen dargestellt werden konnten. Denn bei der Schwerlöslichkeit dieses Natriumsalzes ist es nicht möglich, es in Lösungen zu verwenden, deren Salzgehalt genügend wäre, um die sofortige Zersetzung der etwa entstehenden Doppelsalze durch das Wasser der Lösung zu verhindern.

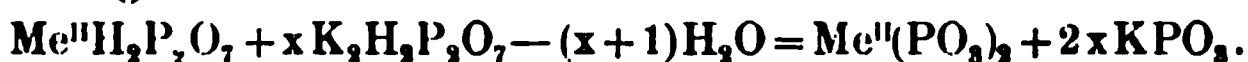
Die Versuche, die ich anstellte, um das Verhalten meiner Doppelsalze bei höherer Temperatur zu erforschen, ergaben keine völlig klaren Resultate. Ich kann darüber nur folgendes mitteilen:

Beim Erhitzen an der Luft auf höhere Temperatur verlieren meine Doppelsalze Wasser, und zwar zum Teil schon bei 100°, zum Teil erst bei viel höherer Temperatur. Dann findet eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft statt. Da aber diese Aufnahme von Sauerstoff teilweise schon gleichzeitig mit der Abgabe von Wasser stattzufinden scheint, stimmten die gefundenen Zahlen nur schlecht mit den für den Wasserverlust berechneten überein.

Man sollte nun zunächst die Bildung von sauren Pyrophosphaten varten, nach der Gleichung:



Durch die Zahlenergebnisse meiner Versuche wird aber diese Annahme nur mangelhaft, zum Teil gar nicht bestätigt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur müßten Metaphosphate entstehen, nach Gleichung:



In der That bildeten die durch allmähliche Erhöhung der Temperatur bis schliesslich zur Glühhitze erhaltenen Schmelzen klare Massen, welche in kalter Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff auf Schwermetall befreit und zur Bindung der Salzsäure mit übermässigem Natriumacetat versetzt, Eiweißlösung koagulierten. Aber auch hier stimmten die Zahlen nur mangelhaft mit der Gleichung überein. Es scheinen hier noch andere, nicht bekannte Nebenreaktionen stattgefunden, die durch die näheren Umstände, unter denen der Versuch angestellt wird, bedingt werden. Hiermit stimmt auch überein, daß ich bei obigen Versuchen manchmal Phosphorwasserstoff-Geruch wahrnehmen konnte, in anderen Fällen wieder nicht, und daß ich bei Wiederholung desselben Versuches am selben Körper verschiedene Resultate erhielt.

Ich erinnere hier daran, daß auch die früher von anderer Seite angestellten entsprechenden Versuche keinen völlig genügenden Aufschluß über diese Verhältnisse geben konnten.

Werden die Salze bei Luftzutritt auf dem Deckel eines Porzellanbrenners über einem Brenner rasch erhitzt, so entweicht Wasserstoff, welcher unter lebhaftem Aufschäumen verbrennt. Stets konnte hierbei das Auftreten von Phosphorwasserstoff durch den Geruch festgestellt werden.

Die Ergebnisse meiner Analysen dieser Doppelsalze gaben zwar keinen vollkommen sicheren Aufschluß über das Verhältniß von $\text{K}:\text{P}_2\text{O}_6$ in denselben, der Gehalt an Krystallwasser war aber, wenigstens bei den 4 Salzen $\text{Me}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 3\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + y\text{aq.}$ nur sehr leicht mit Sicherheit festzustellen, da bei dem außerordentlich hohen Molekulargewicht dieser Verbindungen (beim Zinksalz z. B. 690) der Unterschied von einem Molekül Krystallwasser von zu vernachlässigbarem Einfluß auf die prozentische Zusammensetzung des Salzes ist.

Ich liefs mich bei der Feststellung desselben von folgenden Überlegungen leiten:

Wenn ich die Niederschläge, wie ich es anfangs that, mit

Wasser ausgewaschen hatte, so konnte infolge der zersetzenden Wirkung des Wassers dem Doppelsalze normales Schmermetallsubphosphat beigemengt sein, welches bedeutend mehr Schwermetall und bedeutend weniger Säure enthält als das Doppelsalz. Ich mußte dann darauf gefaßt sein, zu viel Schwermetall und zu wenig Säure zu finden. Bei den nicht ausgewaschenen Niederschlägen hingegen war die Möglichkeit vorhanden, daß beim Absaugen derselben auf unglasiertem Porzellan etwas Dikaliumsubphosphat auskrystallisiert und dem Doppelsalze beigemengt geblieben war. Dieser Umstand mußte zwar bei der Bestimmung des Schwermetalls zu niedrige Zahlen für den Gehalt an demselben zur Folge haben, konnte aber die Zahlen für P_2O_5 nur unwesentlich beeinflussen, da der Gehalt des Dikaliumsubphosphats an P_2O_5 (54.07% bei 3aq.; 57.61% bei 2aq.) von demjenigen meiner Salze nur wenig verschieden ist. Diese letzteren Zahlen waren daher am zuverlässigsten und mußten bei der Beurteilung des Krytallwassergehaltes ausschlaggebend sein. Wegen des großen Gehalts dieser Doppelsalze an Säure macht sich ferner bei der Berechnung des Gehaltes an P_2O_5 der Unterschied für eine Annahme von einem Molekül Wasser mehr oder weniger viel deutlicher bemerkbar, als bei der Berechnung des Kalium- und Schwermetallgehaltes.

Einen weiteren Anhaltspunkt boten die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung. Bei derselben erwiesen sich nämlich die Krystalle des Nickel-, Kobalt-, Zink- und Kupfersalzes als isomorph. Es mußte ihnen daher auch eine analoge Konstitution zukommen. Die Doppelsalze des Cadmiums und Mangans zeigen hingegen Krystallformen, die sowohl unter sich, wie von denen der 4 obigen Salze verschieden sind. Dieses stimmte mit dem Ergebnis meiner Analysen durchaus überein.

Eine eingehendere Beschreibung der einzelnen Salze, in der Reihenfolge, wie ich sie dargestellt habe, ist in der folgenden Mitteilung gegeben.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1894.

Über Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure.

Von

CONRAD BANSÄ.

II. Mitteilung.

Saure Doppelsalze. Spezieller Teil.

1. Saures Nickelkaliumsubphosphat.

Zu 80 ccm einer Lösung von Dikaliumsubphosphat, welche etwa $g\ K_2H_2P_2O_6 + 2(3) aq.$ enthielten, liefs ich bei Zimmertemperatur die Lösung von 4 g Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7 aq.$) in etwa 30 ccm Wasser aus einer Pipette unter Umrühren langsam hinzufliessen. Es entstand zunächst nur ein sehr geringer grüner Niederschlag, der aber beim Stehen stark vermehrte. Nach 1—2 Tagen wurde der schön krystallinische Niederschlag abfiltriert, nur ganz wenig mit kaltem Wasser gewaschen und auf unglasiertem Porzellan gedocknet. Später zog ich es vor, den Niederschlag gar nicht auszuwaschen. Das Filtrat war farblos und enthielt nur Spuren von Nickel.

Läfst man Dikaliumsubphosphat auf einen Überschufs von Nickelsulfat einwirken, so erhält man die Nadelbüschel des normalen Nickelsubphosphates. Die Temperatur spielt hier keine wesentliche Rolle. Auch die Lösungen eiskalt, bei Zimmertemperatur oder in der Rothhitze zusammenbrachte, war für die Entstehung des normalen Salzes oder des Doppelsalzes ohne Bedeutung. Es kam nur darauf an, welches Salz im Überschusse angewendet wurde. Werden die Lösungen heifs zusammengebracht, so fällt sofort ein dicker, grünlicher, amorpher Niederschlag aus, der nach einiger Zeit unter starker Volumverminderung rein grün und krystallinisch wird. Ebenso werden die krystallinischen Niederschläge von normalem Nickelsubphosphat sowohl, als vom Doppelsalz, beim Erhitzen in der Lösung, der sie erzeugt wurden, grüngelb und amorph, um beim Erkalten wieder die ursprüngliche Krystallform anzunehmen.

In dem grüngefärbten Filtrat des mit einem Überschufs von Nickelsulfat dargestellten Niederschlages erzeugte Natriumacetatung eine amorphe, grüngelbe Fällung, die ebenso aussah wie der mit heifsen Lösungen entstehende Niederschlag und nach kurzer Zeit krystallinisch wurde. Im Mikroskop stellte derselbe grofse,

dünne, schön ausgebildete, sechseckige Tafeln dar, und bei der Analyse erwies er sich als das von DRAWE beschriebene Nickel-Natrium-subphosphat $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 24\text{aq.}$ Mit Kaliumacetat entstand ein zuerst ebenso aussehender Niederschlag, der nach längerer Zeit krystallinisch wurde. Dies war aber kein Kaliumdoppelsalz, sondern gewöhnliches normales Nickelsubphosphat in hübschen und sehr reinen Prismen.

Zur Analyse des Salzes wurde die Säure titriert, das Nickel elektrolytisch aus einer mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak und Natriumsulfat versetzten Lösung in Schwefelsäure gefällt, das Kalium in der im allgemeinen Teile angegebenen Weise bestimmt.

	Gefundene Procente				Ber. Procente für $\text{NiH}_2\text{P}_2\text{O}_6$ $+ 3\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 15\text{aq.}^1$
	I.		II.		
Ni	5.35	5.03	4.64	4.62	4.90
K	19.64		20.36		19.45
P_2O_6	51.75	52.03	52.32	52.33	52.54
H					0.67
aq.					22.44
					100.00

Die Resultate unter I beziehen sich auf den mit Wasser ausgewaschenen, die unter II auf den nicht ausgewaschenen Niederschlag.

Dieses Salz ist also eine Verbindung von 1 Molekül des sauren unterphosphorsauren Nickels mit 3 Molekülen Dikaliumsubphosphat, und müßte nach der von SALZER vorgeschlagenen Bezeichnungsweise „Mononickelhexakaliumtetrasubphosphat“ genannt werden.

Beim Liegen im Exsikkator über Schwefelsäure verlor das Salz Wasser. Nach mehreren Monaten war das Gewicht noch nicht konstant geworden. Das Salz wurde dabei gelblich. Auch bei 70° verlor es nur sehr langsam Wasser. Nach 2stündigem Erhitzen auf 100° im Luftbade war es rein gelb und hatte alles Krystallwasser verloren. Bei dieser Temperatur tritt aber schon eine Oxydation ein, denn nach weiterem Erhitzen auf 100° nahm das Gewicht

¹ Zum Vergleich gebe ich hier die für 14 aq. und für 16 aq. berechneten Zahlen:

14 aq.: 4.98% Ni; 19.75% K; 53.33% P_2O_6 ; 0.67% H; 21.27% aq.
16 aq.: 4.83% Ni; 19.16% K; 51.76% P_2O_6 ; 0.66% H; 23.59% aq.

ebenso bei 125—140°. Nach 4stündigem Erhitzen auf Temperatur war es geschmolzen und hatte 18.01% seines Gewichtes verloren. Wäre $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, so hätte der Gewichtsverlust 17.12% betragen müssen. bis zur Glühhitze nahm das Gewicht wieder ab. Nach Erhitzen auf 200° war die Schmelze blasig und begann werden, bei 250—300° wurde sie ganz schwarz. Nach Blühen über einem Brenner und zuletzt am Gebläse versch die selbe schließlich in ein gelbes Glas, das mit einem Netz überzogen schien. Es hatte nunmehr 23.46% des Gewichtes verloren. Eine Umwandlung in Metaphos- einen Gewichtsverlust von 23.11% ergeben müssen.

2. Saures Kobaltkaliumsubphosphat.

Herstellung des Kobaltdoppelsalzes benutzte ich eine Lösung von Kobaltammoniumsulfat, die in 100 ccm 12½ g $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{aq.}$ enthielt. Das Verhalten dieser Lösung zu der Subphosphatlösung war in jeder Beziehung dem der Nickellösung durchaus analog.

Wenn davon wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Um- 30 ccm einer 25%igen Lösung von Dikaliumsubphosphat nach einiger Zeit entstand ein hellrosa gefärbter, krystall- ederschlag, der nach vollständiger Entfärbung der darüber- Flüssigkeit abfiltriert, mit möglichst wenig kaltem Wasser besser gar nicht ausgewaschen und auf unglasiertem Por- zellan getrocknet wurde.

Die Analyse wurde genau in der beim Nickel angegebenen Weise durch- geführt. Die Färbung der Flüssigkeit ist hier bei der Titration der Säure sehr- Flüssigkeit wurde daher vor dem Zurücktitrieren der überschüs- sigen Säure mit einigen Tropfen Nickelsulfatlösung entfärbt.

Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $\text{CoH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 3\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ + 15 aq.
4.82	4.80	4.90
19.40	20.21	19.45
52.33	52.55	52.54
		0.67
		22.44
		100.00

Dies Salz ist also

„Monokobalthexakaliumtetrasubphosphat“

und hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das oben beschriebene Nickelsalz.

Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert dasselbe langsam Wasser und wird dabei bläulich. Nach 2stündigem Erhitzen im Luftbade auf 100° hatte das nunmehr rein violette Salz alles Wasser verloren. Auch hier findet schon bei dieser Temperatur eine teilweise Oxydation statt, die eine Gewichtszunahme veranlaßt. Diese hatte nach 4stündigem Erhitzen auf 150° , wobei das Salz schmolz, ihr Maximum erreicht. Der gesamte Gewichtsverlust betrug dann 18.54% des ursprünglichen Gewichtes (berechnet für Pyrophosphat 17.12% Verlust). Bei $200\text{--}300^{\circ}$ wurde es unter Gewichtsverminderung schwarz und verwandelte sich in der Glühhitze ohne Gewichtsänderung in ein klares, violettes Glas, welches gegen das ursprüngliche Gewicht einen Verlust von 22.54% aufwies. (Berechnet für Metaphosphat 23.11% Verlust).

3. Saures Cadmiumkaliumsubphosphat.

Das durch Vermischen einer überschüssigen Dikaliumsubphosphatlösung mit Cadmiumsulfatlösung als weißer krystallinischer Niederschlag entstehende Doppelsalz wird von Wasser so leicht zersetzt, daß es mir lange nicht gelingen wollte, dasselbe in genügend reinem Zustande zu erhalten. Wenn ich wie beim Nickel und Kobalt die ganze Menge der Cadmiumsulfatlösung, die auf die Dikaliumsubphosphatlösung einwirken sollte, auf einmal in letztere einfließen ließ, so bildete sich neben den Doppelsalzkrystallen stets eine Trübung von ganz feinem amorphen Pulver in der Flüssigkeit. In der ersten Zeit mußte ich mich damit begnügen, die trübe Flüssigkeit von den Kryställchen abzugießen. Später verfuhr ich folgendermaßen:

Zu einer konzentrierten (1:3) Lösung von Dikaliumsubphosphat ließ ich bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren einige Tropfen einer mäßig konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat ($3\text{CdSO}_4 + 8\text{aq.}$) hinzufliessen. Es entstand sofort ein weißer amorpher Niederschlag, der sich zum Teil wieder auflöste. Aus der Flüssigkeit schied sich dann nach einiger Zeit ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, und auch das, was von dem ursprünglichen amorphen Niederschlage ungelöst geblieben war, wurde krystallinisch. Der Niederschlag wurde dann sofort abfiltriert und

ohne Auswaschen auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Zu dem Filtrat wurden wieder einige Tropfen Cadmiumsulfatlösung zugefügt, und in dieser Weise fortgefahren, bis der Niederschlag im Mikroskop nicht mehr homogen aussah, oder die Flüssigkeit trübe blieb. Dies trat meistens schon sehr bald ein, manchmal schon beim zweiten Male. Ja selbst beim ersten Male war eine leichte Trübung zu bemerken, wenn ich die Krystalle zu lange mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen hatte.

Die Analyse der Verbindung wurde ähnlich vorgenommen, wie beim Nickel- und Kobaltsalz. Die Säure wurde titriert, das Cadmium elektrolytisch aus einer mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des zuerst ausfallenden Cyancadmiums versetzten, zuvor neutralisierten Lösung in Schwefelsäure gefällt. Dies gelang sehr gut, selbst wenn die Lösung durch das überschüssige Cyankalium nicht wieder ganz klar geworden war. Das Kalium wurde in der im allgemeinen Teile angegebenen Weise bestimmt, nachdem ich mich durch einen Vorversuch im Reagenzglase davon überzeugt hatte, daß das Cadmium durch Ätzbaryt vollständig gefällt und der Niederschlag von Cadmiumhydroxyd durch überschüssiges Baryumhydroxyd nicht gelöst wird.

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $\text{CdH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ $+ 2\frac{1}{2} \text{ aq.}$
	I.	II.	
Cd	20.72	20.50	20.18
K	13.98	14.53	14.05
P_2O_6	55.35	56.68	56.94
H			0.72
aq.			8.11
			100.00

Die neue Verbindung ist also:

„Monocadmiumdikaliumdisubphosphat.“

Bei 100° verlor das Salz noch kein Wasser. Beim Erhitzen auf 120° und dann allmählich auf immer höhere Temperatur bis schliesslich zur Glühhitze verlor es fortwährend an Gewicht. Schliesslich betrug der Verlust 7.93% des ursprünglichen Gewichts, also nicht einmal soviel, wie einer vollständigen Entwässerung entsprechen hätte. (Berechnet für Pyrophosphat 2.34% Verlust; für Metaphosphat 8.83%). Keine der dazwischen liegenden Verlustzahlen gestattete einen Schluß auf die Art der eingetretenen Zersetzung. Bei 170° schmolz das Salz, warf dann bei $200\text{--}300^\circ$ Blasen, blähte sich stark auf und nahm eine etwas schmutzige Färbung an. Über dem Einbrenner sank es wieder zusammen und gab schliesslich am Gebläse ein farbloses klares Glas.

4. Saures Zinkkaliumsubphosphat.

Dieses Salz wird ebenfalls schon durch wenig Wasser außerordentlich leicht zersetzt. Bei der Darstellung desselben machte ich dieselben Erfahrungen wie beim Cadmiumsalz und wendete schliesslich dasselbe Verfahren wie bei jenem mit Erfolg an. Der Vorgang beim wiederholten Fällen mit einigen Tropfen Zinksulfatlösung verlief ganz ähnlich wie dort. Hier war aber bei den ersten Fällungen die über den Krystallen stehende Flüssigkeit stets ganz klar, und die Fällung konnte ziemlich oft wiederholt werden. Die Krystalle konnten auch sehr lange mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, ohne sich zu verändern.

Das Zink und Kalium wurde in dem Salze folgendermassen bestimmt: Nachdem eine abgewogene Menge des Salzes in der besprochenen Weise oxydiert und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen worden war, wurde die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure wieder angesäuert, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefallene Zinksulfid wurde abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, im Rosaschen Tiegel im Wasserstoffstrome mit Schwefelblumen geglüht und als ZnS gewogen. Das Filtrat vom Zinksulfidniederschlag wurde zur Bestimmung des Kaliums durch Barytwasser von Phosphorsäure befreit und den Angaben im allgemeinen Teile entsprechend weiterbehandelt. Die Säure wurde titriert.

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente für $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 3\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ + 15 aq.
Zn	5.33	5.38
K	20.22	19.35
P_2O_6	51.61 52.43	52.27
H		0.66
aq.		22.33
		99.99

Dieses

„Monozinkhexakaliumtetrasubphosphat“

entspricht also in seiner Zusammensetzung genau den beschriebenen Salzen des Nickels und Kobalts.

Nach 3stündigem Erhitzen auf 100° hatte das Salz alles Wasser verloren, begann sich aber schon zu oxydieren. Das Gewicht hatte nach 1stündigem Erhitzen auf 120° wieder zugenommen und hier betrug der Verlust 18.08% (Berechnet für Pyrophosphat 17.04% Verlust). Unter beständiger Gewichtsabnahme schmolz dann das Salz bei 140° , wurde bei $170\text{--}200^\circ$ blasig, nahm bei

230° eine schmutzige Färbung an, wurde bei 300° braungelb mit schwarzen Flecken und ging schliesslich über dem Brenner in ein farbloses klares Gas über, welches gegen das ursprüngliche Salz eine Gewichtsabnahme von 21.88% aufwies (berechnet für Metaphosphat 22.99%).

5. Saures Mangankaliumsubphosphat.

Das Mangandoppelsalz ist gegen Wasser viel beständiger als die anderen sauren Doppelsalze. Am schönsten lässt es sich mit heissen Lösungen darstellen. Ich verfuhr folgendermassen:

Von einer Lösung von Manganammoniumsulfat, welche in 100 ccm 19.5 g $\text{MnSO}_4 + \text{Am}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ aq.}$ enthielt, wurden 20 ccm zum Sieden erhitzt und unter Umrühren langsam in 60 ccm einer etwa 25%igen heissen Dikaliumsubphosphatlösung gegossen. Es fällt sofort ein starker amorpher, etwas rötlicher Niederschlag aus, der sich anfangs immer wieder auflöst, später bleibt. Am nächsten Tage ist der Niederschlag vollkommen krystallinisch und weiss. Er wurde dann abfiltriert, wenig mit kaltem Wasser gewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet.

Die Analyse, welche wegen der Trennung von Mangan und Unterphosphorsäure ziemliche Schwierigkeiten darbietet, wurde unter Benutzung von PALMS Erfahrungen bei der Analyse seiner beiden Mangansalze folgendermassen durchgeführt. Zur Bestimmung des Kaliums wurde das Salz in derselben Weise wie bei den Analysen der meisten anderen Salze mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert, Mangan und Phosphorsäure durch Ätzbaryt gefällt und das Kalium als Sulfat gewogen. Der Niederschlag von Manganhydroxydul und phosphorsaurem Baryum wurde auf dem Filter in Salzsäure gelöst; die letzten Spuren des durch Oxydation an der Luft entstandenen Manganhydroxyds, die sich nur schwer lösten, wurden durch Zufügen von etwas Kaliumnitrit leicht in Lösung gebracht. Die Lösung wurde durch Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, das Filtrat davon mit Natriumkarbonat neutralisiert, mit Eisenchlorid und Natriumacetat versetzt und zum Sieden erhitzt. Der entstehende hell rötlichbraune Niederschlag enthält neben aller Phosphorsäure auch alles Eisenoxyd, und ist frei von jeder Spur von Mangan. Er wurde abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen. Das vollständig klare und farblose Filtrat wurde mit Ammoniak stark übersättigt, und nach der Methode von N. WOLFF¹ ein Strom von bromhaltiger Luft eingeleitet. Der durch das Ammoniak erzeugte gelbliche Niederschlag bräunte sich bald, indem er sich in Mangansuperoxydhydrat verwandelte, und war nach etwa 20 Minuten vollständig schwarzbraun. Nachdem er sich gesetzt hatte, wurde er abfiltriert, gewaschen, getrocknet, durch Glühen in Mn_2O_3 verwandelt und als solches gewogen. Er enthielt nur geringe Spuren von Phosphorsäure. Bei einer anderen Analyse wurden Mangan und Phosphorsäure wie folgt bestimmt: 0.5 g des Salzes wurden mit 1.5 g calcinierter Soda und 1.5 g

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* (1883) 22, 550.

Schwefelblumen in einem ungebrauchten gut glasierten Porzellantiegel vorsichtig zusammengeschmolzen und zuletzt mit einem Dreibrenner erhitzt. Die grünliche Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei das gebildete Schwefelmangan ungelöst blieb. Der Tiegel war ganz wenig angegriffen. Das Mangansulfid wurde abfiltriert, im Roszchen Tiegel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome vorsichtig geglüht und als MnS gewogen. Es war ganz frei von Phosphorsäure.

Das Filtrat wurde zur Zerstörung des gebildeten Schwefelnatriums mit Salzsäure gekocht, und der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert. Im Filtrat wurde die Phosphorsäure in der bekannten Weise mit Magnesiamischung gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Das Resultat dieser Bestimmung bewies, daß abweichend von PALMS Beobachtung die Unterphosphorsäure durch die ersten Operationen vollständig zu Phosphorsäure oxydiert worden war.

Die Säure wurde schliesslich auch titriert.

	Gefundene Prozente			Berechnete Prozente für $MnH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6$ + 3 aq.
Mn	11.40	11.53		10.85
K		15.30		15.38
P_2O_6	61.83	62.02	61.81	62.33
H				0.79
aq.				10.65
				100.00

Das Salz ist also dem Cadmiumsalze bis auf den Wassergehalt analog zusammengesetzt und es kommt ihm der Name

„Monomangandikaliumdisubphosphat“

zu.

Es verliert bei 120° noch kein Wasser. Nach 5stündigem Erhitzen auf 150° hatte es einen leichten violetten Schimmer angenommen, das Gewicht war konstant und der Gewichtsverlust entsprach genau einem Verluste von 2 Molekülen Wasser (berechnet 7.10% , gefunden 6.99%). Bei weiterem Erhöhen der Temperatur wurde es wieder weiß und das Gewicht nahm, wie beim Cadmiumsalz, bis zur Glühhitze fortwährend ab, ohne jedoch die einer vollständigen Entwässerung entsprechende Höhe zu erreichen. Bei 300° blähte es sich sehr stark auf, ohne zu schmelzen, über dem Brenner sank es wieder zusammen, schmolz und warf Blasen, die sich entzündeten, wobei Phosphorwasserstoffgeruch auftrat. Am Gebläse lieferte es ein amethystfarbenes klares Glas, und hatte nunmehr 10.0% seines ursprünglichen Gewichts verloren. (Berechnet für Metaphosphat 11.44% .)

6. Saures Kupferkaliumsubphosphat.

Bei der Darstellung dieses Salzes war die zersetzende Wirkung des Wassers ganz besonders deutlich zu beobachten.

Wurde bei gewöhnlicher Temperatur zu 10 ccm einer etwa 4%igen Lösung von Dikaliumsubphosphat 1 ccm einer etwa 2 $\frac{1}{2}$ %igen Kupfervitriollösung tropfenweise unter heftigem Umschütteln zugesetzt, so verlief die Reaktion wie folgt: Es entstand sofort ein hellblauer flockiger Niederschlag, der sich bei den ersten Tropfen immer wieder löste, zuletzt aber blieb und sich stark vermehrte. Im Mikroskop zeigten sich radialstrahlige Büschel von außerordentlich feinen langen Nadeln, unter denen sich bald einzelne tafelförmige Krystalle bemerkbar machten. Nach und nach verminderte sich der Niederschlag und wurde wesentlich heller, während sich die Zahl der im Mikroskop erkennbaren Täfelchen bedeutend vermehrte. Am nächsten Tage hatte er sich abgesetzt und zeigte jetzt zwei Schichten, von denen die untere, hellere, im Mikroskop die tafelförmigen Krystalle des Doppelsalzes, zum Teil in stark angegriffenem Zustande, die obere, dunklere, Nadelbüschel und feines Pulver ohne erkennbare Krystallform aufwies.

Nur bei Anwendung eines ganz außerordentlich großen Überschusses von Dikaliumsubphosphat gelang es, die hellen tafelförmigen Krystalle frei von den Nadeln zu erzielen.

Die im allgemeinen Teile angegebenen Beobachtungen über die Bildung meiner Doppelsalze und ihr Verhalten gegen Wasser und Dikaliumsubphosphatlösung verhalfen mir schliesslich zu der Darstellungsweise, die ich dann auch beim Zink und Cadmium anwandte und bereits bei diesen Salzen beschrieben habe.

Bei 100 ccm konzentrierter Dikaliumsubphosphatlösung konnte ich hier die partielle Fällung mit 25 Tropfen einer etwa 20%igen Lösung von $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$ ziemlich oft wiederholen. Der Vorgang blieb im allgemeinen immer derselbe. Bei den ersten Fällungen lag die Verwandlung des nadelförmigen Niederschlages in die Doppelsalzkristalle in einigen Stunden vor sich, bei den weiteren Fällungen immer langsamer, bis schliesslich in einem oder mehreren Tagen. Das so gewonnene Präparat bildete ein sehr helles bläuliches krystallinisches Pulver.

Bei der Analyse wurde das Kalium in der beschriebenen Weise als Sulfat bestimmt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die durch Ätzbaryt enthaltene Fällung in dem Überschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Das Kupfer wurde elektrolytisch aus schwach salpetersaurer Lösung gefällt, die genau titriert.

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente für $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 3\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ + 15 aq.
Cu	4.69	4.69	5.22
K	21.12	20.05	19.39
P_2O_5	52.57	52.39	52.36
H			0.66
aq.			22.37
			100.00

Das neue Salz ist also, genau analog dem Nickel-, Kobalt- und Zinksalz

„Monokupferhexakaliumtetrasubphosphat“.

Nach 3 stündigem Erhitzen auf 100° war das Salz teils dunkler und grünlich, teils violettbraun geworden und hatte 19.02% an Gewicht verloren. Nach weiterem 15 stündigen Erhitzen auf 100 bis 120° war es ganz violettbraun und das Gewicht hatte wieder bedeutend zugenommen, so daß der Verlust nur mehr 9.96% betrug. Von da ab verminderte sich das Gewicht wieder fortwährend bis zur Glühhitze. Bei 170° war das braune Pulver vollständig geschmolzen, bei 300° blähte sich die Masse auf und wurde zum Teil schwarz; über dem Brenner warf sie dann Blasen und verwandelte sich in ein grünlich blaues Glas, welches über dem Gebläse unverändert blieb. Es hatte jetzt 21.67% seines ursprünglichen Gewichts verloren. (Berechnet für Pyrophosphat 17.07%, für Metaphosphat 23.03% Verlust.)

Über die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung teilt mir Herr Dr. MÜLLER folgendes mit:

Die Niederschläge wurden auf einem Objektglas frisch erzeugt und der Verlauf ihrer Bildung beobachtet.

1. Nickelsalz. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und zeigen folgende Formen:

$$\infty P \infty; \infty P; \check{P} \infty; \frac{1}{m} \check{P} \infty.$$

$\neq \check{P} \infty : \check{P} \infty = 94\frac{1}{2}^\circ$ (mit dem Fadenkreuz des Mikroskops gemessen).

Das Makropinakoid ist immer vorherrschend, daher die Krystalle einen tafelförmigen Habitus besitzen. Von den beiden Domen ist $\check{P} \infty$ vorherrschend, während $\frac{1}{m} \check{P} \infty$ zurücktritt, immerhin aber selten ganz fehlt. Doppelbrechung stark.

2. Kobaltsalz. Die sich unmittelbar nach Einwirkung von Kobaltsulfat auf Dikaliumsubphosphat bildenden Krystalle sind mit denen des Nickelsalzes identisch. Nur kommt das flachere Doma $\frac{1}{m}\check{P}\infty$ seltener vor.

$$\angle \check{P}\infty : \check{P}\infty = 95^\circ.$$

Später, nach Verschwinden des zuerst entstehenden amorphen Niederschlages, bildet sich noch eine zweite Generation von bedeutend kleineren Krystallen, die nur einen rektangulären Umriss erkennen lassen. Auch diese sind rhombisch und wohl mit jenen identisch.¹

4. Zinksalz. Unmittelbar nach Einwirkung beider Salzlösungen aufeinander, auch schon während der amorphe Niederschlag fortbesteht, scheiden sich Kryställchen aus, genau von der Form des Nickel- und Kobaltsalzes.

Auch die nach Verschwinden des amorphen Niederschlages sich bildenden Kryställchen sind mit den obigen identisch; zum Teil besitzen sie einen rektangulären Umriss.

6. Kupfersalz. Auch die Krystalle dieses Salzes, die sich ebenfalls bald nach Einwirkung beider Salzlösungen aufeinander ausscheiden, sind mit denen des Nickel-, Kobalt- und Zinksalzes identisch. Wiewohl auch der Hauptsache nach tafelförmig nach dem Makropinakoid, zeigen sie jedoch mehr das Bestreben, in der Richtung der C-Axe zu wachsen, so daß zum Teil nadelförmige Typen entstehen. Von den Domen ist bald $\check{P}\infty$, bald $\frac{1}{m}\check{P}\infty$ herrschend.

Obige vier Salze sind also zweifellos isomorph.

3. Cadmiumsalz. Bildet rhombische Krystalle mit den Formen:
 ∞P ; $\infty P\infty$; $0P$; $\check{P}\infty$.

Das Prisma ∞P herrscht vor und bestimmt den Habitus der Krystalle. Das Brachypinakoid $\infty \check{P}\infty$ bildet nur eine ganz schmale Abstumpfung der schärferen Prismenkanten.

$\angle \check{P}\infty : \check{P}\infty = \text{ca. } 80\text{—}83^\circ$ (also schärfer als das Grunddoma der obigen 4 Salze). Doppelbrechung schwächer als bei obigen 4 Salzen.

5. Mangansalz. Nach Einwirkung beider Lösungen scheiden

¹ Bei der Darstellung meiner Doppelsalze in größerem Maßstabe konnte die Bildung einer solchen zweiten Generation von bedeutend kleineren Krystallen nicht beobachten.

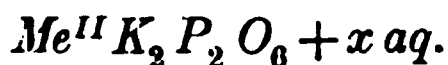
sich auf dem Objektglase zunächst rektanguläre rhombische Kryställchen aus, an denen nachstehende Formen zu beobachten sind:

Das herrschende Pinakoid, ein rhombisches Prisma und die gerade Endfläche. Starke Doppelbrechung.

Etwas später erscheinen winzig kleine, ihrer Form nach nicht näher zu bestimmende Kryställchen.

No. 3 und No. 5 zeigen also Krystallformen, die sowohl unter sich, wie von jenen der 4 anderen Salze verschieden sind.

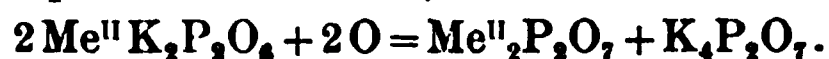
Neutrale Doppelsalze.



Von neutralen Kalium-Schwermetall-Doppelsalzen der Unterphosphorsäure habe ich das Nickel- und Kobaltsalz dargestellt.

Dieselben entstehen leichter als die entsprechenden Natriumdoppelsalze. Während DRAWE letztere nur bei Anwendung verdünnter, auf 0° abgekühlter Lösungen rein darstellen konnte, gelingt dies bei den Kaliumdoppelsalzen bei den verschiedensten Temperaturen und Konzentrationen. Es kommt hier im wesentlichen nur darauf an, daß die Lösung des Schwermetalls langsam unter Umschütteln zu der Lösung des Tetrakaliumsubphosphats, welches im Überschuß angewendet werden muß, hinzugefügt wird, während Temperatur und Konzentration nur von Einfluß auf die Größe und Ausbildung der entstehenden Krystalle sind. Die Niederschläge, die ich auf diese Weise erhielt, bildeten viel kleinere Krystalle, als die sauren Doppelsalze, so daß die Krystallform sehr schwer zu erkennen war. Verhältnismäßig am größten wurden die Krystalle bei Anwendung heißer verdünnter Lösungen, während die mit kalten verdünnten Lösungen erzeugten Niederschläge so fein waren, daß sie auch im Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung nicht als krystallinisch zu erkennen waren und durch die Filter durchliefen. Gegen Wasser sind die neutralen Doppelsalze viel beständiger als die beschriebenen sauren, so daß sie ohne Nachteil ausgewaschen werden können.

Beim allmählichen Erhitzen verlieren dieselben Wasser und oxydieren sich. Die Oxydation tritt anscheinend auch hier teilweise schon ein, ehe die Salze ihr ganzes Krystallwasser verloren haben, so daß ich keine brauchbaren Resultate erzielen konnte. Schließlich müßten Pyrophosphate entstehen, nach der Gleichung:



Die erhaltenen Zahlen ließen aber diesen Schluß nur annähernd

u und stimmten zu der Gleichung ebenso mangelhaft, wie es bei den normalen Subphosphaten DRAWEs der Fall war.

Über freier Flamme auf einem Porzellantiegeldeckel rasch erhitzt, entzündeten sich dieselben nicht, wie es die sauren Salze thun, da sie ja abgesehen vom Krystallwasser keinen Wasserstoff enthalten. Phosphorwasserstoffgeruch konnte hier ebenfalls nicht beobachtet werden.

Die Analysen der beiden Salze wurden genau in derselben Weise durchgeführt, wie bei den sauren Kaliumdoppelsalzen des Nickels und Kobalts.

Neutrales Nickelkaliumsubphosphat.

Am besten gelang die Darstellung des neutralen Nickelkaliumsubphosphats auf folgende Weise:

3 g krystallisierten Nickelsulfats wurden in 20 ccm Wasser gesetzt, zum Sieden erhitzt, unter Umrühren tropfenweise zu 100 ccm einer heißen Lösung von Tetrakaliumsubphosphat zugesetzt, welche 1 g des wasserfrei gedachten Salzes enthielt. Es fällt sofort ein feinsten gelber, flockiger Niederschlag, der bei den ersten Tropfen wieder löst, dann bleibend wird. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag rein grün und krystallinisch. Er wurde dann abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet.

	Gefundene Procente		Berechnete Procente für $\text{NiK}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6 \text{ aq.}$
Ni	14.74		14.64
K	20.12		19.35
P_2O_6	39.03	39.49	39.21
aq.			26.80
			100.00

Dieses Salz ist also:

„Mononickeldikaliumsubphosphat“.

Beim Erhitzen auf 100° im Luftbade war das Salz nach 6 Stunden hellgelb und hatte etwa 2 Moleküle Wasser verloren, nach 12 Stunden etwa 3 Moleküle, nach 18 Stunden etwa 4 Moleküle. Nach 18 Stunden war das Gewicht konstant, und der Verlust betrug nunmehr 19.39%. Nach 8stündigem Erhitzen auf 170° betrug der Gewichtsverlust 20.36%, also noch nicht so viel, als einem Verlust von 5 Molekülen Wasser entsprochen hätte.

Beim Erhitzen über dem Brenner wurde das Salz gelb und verwandelte sich dann plötzlich in eine schwarze Masse, die über dem Gebläse zum Teil schmolz und dabei gelb wurde.

Neutrales Kobaltkaliumsubphosphat.

3 g $\text{CoSO}_4 + 7\text{aq.}$ wurden in 20 ccm heißen Wassers gelöst und wie beim Nickelsalz unter Umrühren tropfenweise zu 100 ccm einer heißen ca. 5prozentigen Lösung von Tetrakaliumsubphosphat zugesetzt. Der sofort entstehende, zuerst sich immer wieder lösende, dann aber bleibende, flockige, blaue Niederschlag wird sehr rasch krystallinisch, wobei seine Farbe durch rotviolett in rosa übergeht. Diese Umwandlung geht hier viel schneller vor sich, als die entsprechende bei Nickelsalz.

Wendet man kalte verdünnte Lösungen an, so fällt der Niederschlag von vornherein rosa und ist so fein, daß ein Teil desselben beim Umschütteln die Flüssigkeit vollständig mit einer gelblichen, milchigen Trübung erfüllt und sich nur ganz langsam absetzt. Mit konzentrierten Lösungen erhält man zuerst einen sehr starken, dicken, blauen, flockigen Niederschlag, der schnell in die rosenroten Krystalle übergeht; auch hier bleibt die Flüssigkeit von einer milchigen Trübung erfüllt.

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente für $\text{CoK}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 5\text{aq.}$
Co	15.15	15.32
K	21.08	20.26
P_2O_6	41.34	41.04
aq.		23.38
		100.00

Nach 16stündigem Erhitzen auf 110° war dieses

„Monokobaltdikaliumsubphosphat“

tiefblau und betrug der Gewichtsverlust 20.91% , was einem Verluste von $4\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser entsprechen würde. Nach darauf folgendem 4stündigen Erhitzen auf 170° entsprach der Gewichtsverlust (22.07%) noch nicht einem Verluste des gesamten Krystallwassers.

Über dem Einbrenner erhitzt, wird das Salz blau, dann plötzlich schwarz. Dieser schwarze Rückstand schmolz am Gebläse zu einer blauen Schmelze.

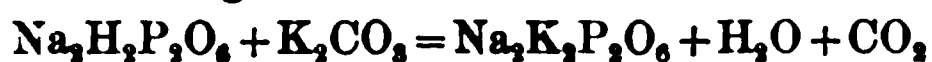
Kalium-Natriumdoppelsalz.

Zur Darstellung des neutralen unterphosphorsauren Natriums hat SALZER in seiner zweiten Abhandlung unter anderen folgenden Weg angegeben:

Man löst 1 Teil saures Salz in 6 Teilen kochenden Wassers und gießt dazu unter Umrühren eine gesättigte Lösung von 1 Teil krystallisierter Soda. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in seidenänzenden Nadeln aus, welche an der Luft verwittern.

Ich versuchte in ähnlicher Weise ein Kalium-Natriumdoppelsalz herzustellen, indem ich die Lösung des sauren Natriumsalzes statt mit Soda mit Pottasche neutralisierte.

Nach der Gleichung:



Wurden 31.4 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6 \text{ aq.}$ in 190 ccm heißen Wassers gelöst, und dazu unter Umrühren eine heiße konzentrierte Lösung von 1.8 g K_2CO_3 gegossen. Es entweicht Kohlensäure. Nachdem die Flüssigkeit langsam erkaltet war, hatten sich in derselben schöne farblose Krystalle ausgeschieden, die gesammelt und mit Fließpapier abgetupft wurden. Aus der eingedampften Mutterlauge schieden sich noch mehr von denselben Krystallen aus. Dieselben blieben an der Luft unverändert.

Zur Analyse dieses Salzes wurde die Säure titriert. Eine andere Probe des Salzes wurde in der beschriebenen Weise durch zweimaliges Abdampfen mit bromierter Salzsäure oxydiert, und die gebildete Phosphorsäure durch Ätznatron von den Alkalien getrennt, so daß ich schließlich diese in Gestalt eines Gemisches ihrer neutralen Sulfate wägen konnte. Dieses Gemisch wurde dann

in Wasser gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem abgemessenen Teile derselben machte ich eine indirekte Bestimmung des Kaliums und Natriums, indem ich die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure bestimmte. Ich erhielt aber keine brauchbaren Resultate, worauf ich zur Trennung der beiden Alkalimetalle mittels Platinchlorid schritt. Ein abgemessener Teil der Lösung wurde in einer Porzellanschale mit Salzsäure angesäuert, überschüssige Platinchloridlösung zugesetzt und auf dem Wasserbade zur Feuchtigkeit eingedampft. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch von 3 Teilen absoluten Alkohols und 1 Teil Äther aufgenommen und einige Stunden stehen gelassen. Der ungelöst bleibende Rückstand enthält das ganze Kalium als Kaliumplatinchlorid, außerdem aber nicht unbedeutende Mengen Natriumsulfat, welches in Äther-Alkoholmischung unlöslich ist. Er wurde abfiltriert, mit Äther-Alkohol vollständig ausgewaschen und getrocknet und mit dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, in welchem er mit krystallisierter Oxalsäure geglüht wurde. Die Oxalsäure reduziert das Kaliumplatinchlorid, und es bleibt ein Gemenge von KCl , Na_2SO_4 und metallischem Platin zurück. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser ausgelaugt, so daß nur das vom Kaliumplatinchlorid herrührende Platin ungelöst blieb, welches

abfiltriert, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen wurde. Aus dem Gewicht desselben berechnete sich das Gewicht des ursprünglichen Kaliumsulfates, und aus der Differenz das des Natriumsulfates.

	Gefundene Procente		Berechnete Procente für $\text{Na}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 9 \text{ aq.}$
Na	11.04	10.84	10.36
K	17.13	17.41	17.57
P_2O_6	36.20	35.96	35.59
aq.			36.49
			100.01

Das Salz war also in der That das erwartete
„Dinatriumdikaliumsubphosphat“.

Dasselbe löst sich in etwas mehr als dem 3fachen Gewicht heissen und in etwa dem 25fachen Gewicht kalten Wassers, steht also bezüglich seiner Löslichkeit ziemlich genau in der Mitte zwischen den Natrium- und Kaliumsalzen. (Löslichkeit des Dinatriumsubphosphats heiss: 1:6, kalt: 1:45; des Dikaliumsubphosphats heiss: 1:1, kalt: 1:3; des Tetranatriumsubphosphats kalt: 1:50; des Tetrakaliumsubphosphats 1:1/4).

Beim Erhitzen auf 100° wurde das Gewicht nach 4 Stunden konstant. Es waren 8 Moleküle Wasser weggegangen. Bei weiterem Erhitzen nahm das Gewicht bei 120° etwas zu, und der Verlust betrug hier 32.38%, dann nahm es wieder ab bis 260°, wo der Verlust 33.0% betrug, dann wieder bis zur Glühhitze, wo der Verlust 30.03% ausmachte. Wäre Pyrophosphat entstanden, so hätte der Gewichtsverlust 32.88% betragen müssen. Das Salz blieb bis 260° äusserlich unverändert, bei 300° nahm es eine bräunliche Färbung an, die über dem Brenner wieder verschwand; erst am Gebläse schmolz es zu einer weissen Schmelze.

Über dem Brenner rasch erhitzt, wurden die Krystalle erst trübe, dann dunkelbraun, ohne zu zerfallen. Am Gebläse wurden sie wieder weiss, entzündeten sich bei heller Rotglut und brannten mit ruhiger Flamme. Es blieb eine weisse Schmelze zurück. Phosphorwasserstoff-Geruch konnte nicht beobachtet werden.

Die von Herrn Dr. MÜLLER ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab folgendes:

Die Krystalle sind durchweg identisch und gehören dem rhombischen System an. Es treten folgende Formen an denselben auf:

$$\infty P \infty; \quad \infty \check{P} \infty; \quad 0P; \quad P; \quad \frac{3}{4}P.$$

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1.0728 : 1 : 1.0845.$$

Gemessene Winkel:

$$P : P = 105^{\circ} 20'$$

$$OP : P = 124^{\circ}$$

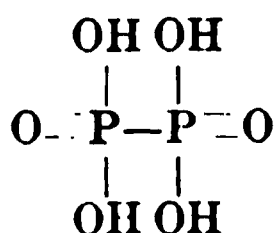
$$OP : \frac{3}{4}P = 143^{\circ} 25'.$$

Die Krystalle stehen dem tetragonalen System in ihren Winkelverhältnissen sehr nahe; jedoch ergibt ihr optisches Verhalten die zweifellose Zugehörigkeit zum rhombischen System.

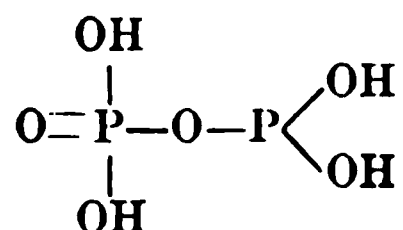
In ähnlicher Weise stellte ich ein Kalium-Natriumdoppelsalz dar durch Versetzen einer Lösung von entwässertem Dikaliumsubphosphat in 6 Teilen heißem Wasser mit der berechneten Menge einer konzentrierten Sodalösung.

Hierbei mußte man nicht notwendig zu demselben Doppelsalz gelangen, wie oben. Denn das Dikaliumsubphosphat verhält sich z. B. gegen Pottasche anders als das Dinatriumsubphosphat, indem es unter der Einwirkung derselben nur eins seiner beiden Wasserstoffatome gegen Kalium austauscht. Aber selbst vorausgesetzt, daß das so gewonnene Salz dieselbe Zusammensetzung hätte, brauchte es doch nicht mit dem oben beschriebenen identisch zu sein, sondern konnte demselben isomer sein.

Denn da ich mein Dikaliumsubphosphat aus Dinatriumsubphosphat hergestellt hatte, indem ich die beiden Natriumatome durch ein Baryumatom und dieses dann durch 2 Kaliumatome ersetzt hatte, so mußten in dem aus Dikaliumsubphosphat dargestellten Doppelsalze die beiden Kaliumatome an den Stellen gebunden sein, die in dem aus dem Natriumsalze gewonnenen von den beiden Natriumatomen besetzt waren. Die 4 Hydroxylgruppen der Unterphosphorsäure sind aber nur dann als vollständig gleichwertig zu betrachten, wenn man die Strukturformel:

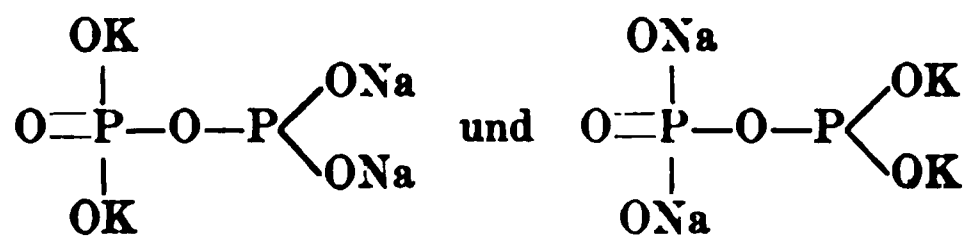


annimmt. Bei Annahme der Strukturformel:

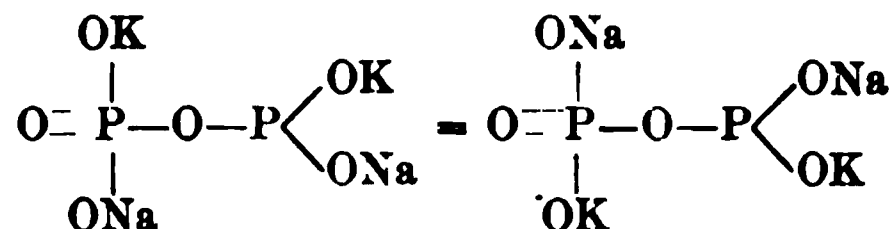


hingegen sind die beiden vom fünfwertigen Phosphoratom gebundenen Hydroxyle den beiden vom dreiwertigen Phosphoratom gebundenen

nicht gleichwertig zu erachten. — Ich konnte daher, wenn ich annahm, daß in dem Dinatriumsubphosphat die beiden Natriumatome von ein und demselben Phosphoratom gebunden sind, durch die beiden Darstellungsweisen zu zwei isomeren Doppelsalzen gelangen, nämlich:



Dagegen mußte bei der Annahme, daß im Dinatriumsubphosphat die beiden Phosphoratome je ein Natriumatom gebunden halten, auch hier bei dieser Struktur auf beiden Wegen dasselbe Doppelsalz entstehen:



Erhielt ich also ein isomeres Doppelsalz, so war damit die Richtigkeit der Strukturformel, welche ein fünf- und dreiwertiges Phosphoratom annimmt, bewiesen. Gelangte ich jedoch zu demselben Doppelsalze, so konnte dies durch beide Formeln erklärt werden.

In der That erwiesen sich die beiden Doppelsalze als in Zusammensetzung, Wassergehalt, Löslichkeit, Verhalten in der Hitze und Krystallform völlig identisch.

Ein sicherer Schluß auf die Struktur der Unterphosphorsäure ist also aus diesem Versuch nicht möglich.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1894.

Über die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und Vanadinsäure.

Von

CONRAD VOLCK.

Das Vorkommen von Thorerdeverbindungen mit Phosphorsäure in der Natur ist in einigen Fällen beobachtet worden; so findet sich die Thorerde als Phosphat neben Cer- und Lanthanphosphaten, denn eine Anzahl von Monazitvarietäten hat sich als thorerdehaltig erwiesen; ob die ThO_2 dem eigentlichen (Ce, La, Di) PO_4 angehört, ist noch fraglich. Thoriumvanadate von einfacheren Verbindungsformen scheinen auch auf künstlichem Wege nicht als wohl definierte Salze erhalten worden zu sein. Zur Darstellung von Thoriumphosphaten dagegen ist eine ganze Reihe von Versuchen ausgeführt worden, jedoch wie aus folgendem hervorgeht, mit zum Teil unsicherem Erfolg. Verfasser nahm deshalb auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. GERHARD KRÜSS die Untersuchung dieser Thoriumverbindungen vor, und es sei in Kürze über die Resultate dieser schon im Jahre 1892 ausgeführten Versuche, welche bisher noch an keiner Stelle zur Veröffentlichung gelangten, berichtet.

Thoriumphosphate.

Während von BERZELIUS einige beiläufige Mitteilungen über die qualitativen Eigenschaften von Thoriumphosphaten vorliegen, verankten wir P. T. CLEVE etwas ausführlichere Berichte, vor allem auch über die quantitative Zusammensetzung dieser Phosphate. Im allgemeinen ist zu bemerken, daß bei der Untersuchung jener Körperklasse, wie aus der CLEVESchen Originalmitteilung¹ ersichtlich ist, die Thorerde stets nur aus der Differenz bestimmt wurde. Es liegen bisher nur unvollständige quantitative Untersuchungen der Phosphate vor; auch dieses war ein Beweggrund, weshalb eine erneute Untersuchung jener Verbindungen erwünscht erschien.

Ein neutrales tertiäres phosphorsaures Thorium entsteht nach Analysen von CLEVE² durch Versetzen von Thoriumnitrat mit sekundärem Natriumphosphat; es enthielt der entstandene Niederschlag

¹ *Bihang K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, No. 6.

² l. c.

nach CLEVE 67.7 %, anstatt 69.1 % ThO_2 und 25.2 %, anstatt 24.6 % P_2O_5 .

Sekundäres Thoriumphosphat erhält man nach CLEVE dagegen aus Orthophosphorsäure und Thoriumchlorid. Ein auf diese Weise gewonnenes Produkt enthielt nach jenen Untersuchungen 60.5 %, anstatt 59.9 % ThO_2 und 30.5 %, anstatt 32.0 % P_2O_5 . Hieraus ist ersichtlich, wie wenig scharf wir die Zusammensetzung jener phosphorsauren Salze kennen; auch die Untersuchungen eines wahrscheinlich Thoriumpyrophosphat darstellenden Körpers ergaben CLEVE Werte von 57.5 % anstatt 59.9 % ThO_2 , sowie 34.6 % anstatt 32.0 % P_2O_5 . Es sind dies beträchtliche Differenzen, welche KRAFT in seinem vorzüglichen Handbuch der anorganischen Chemie zu der Vermutung Veranlassung gegeben haben, daß die CLEVESchen Thoriumphosphate eventuell Natriumphosphat beigemischt enthalten haben. Vielleicht war auch ein Natriumthoriumpyrophosphat, wie ein solches von CLEVE¹ selbst dargestellt worden ist, oder ein entsprechendes Natriumthoriumorthophosphat bei der Darstellung der Thoriumphosphate mit ausgeschieden. Zu der folgenden Untersuchung der Thoriumorthophosphate war mir von Herrn Prof. KRÜSS reines Thoriumsulfat überlassen worden, welches von den früheren Arbeiten von KRÜSS und NILSON² über das Thorium herrührte. Aus diesem Sulfat wurde zuerst eine Lösung von neutralem Thoriumchlorid bereitet.

Um zunächst jeglichen Einschluss von Natriumverbindungen beim Ausfällen des Thoriumphosphates auszuschließen, versetzte Verfasser eine verdünnte Thoriumchloridlösung nicht mit Natriumphosphaten, sondern mit einer ziemlich verdünnten Lösung von reiner Orthophosphorsäure; dieselbe war nach qualitativer Untersuchung völlig frei von Metaphosphorsäure. Es bildete sich sofort ein weißer, voluminöser Niederschlag, der sich verhältnismäßig leicht absetzte. Mit siedendem Wasser war derselbe nicht ohne Verlust waschbar, jedoch konnte man mit kaltem, wie auch mit Wasser von 60° quantitativ die überschüssig vorhandene Phosphorsäure auswaschen. Das Präparat wurde, wie auch alle anderen Phosphate bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei es zu einer hornartigen Masse erhärtete. Nach dem Pulvern wurde es abermals im Wägegäschen bis zur Konstanz bei 100° erhitzt und zu den folgenden Bestimmungen verwendet.

¹ l. c.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887) 20, 1666.

Das Thoriumphosphat löste man in möglichst verdünnter, warmer Salzsäure, fällte aus der heißen Lösung Thorerde mit Oxalsäure aus und brachte es als solche, nach Verglühen des Oxalates, zur Wägung. Die Phosphorsäure wurde als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Zur Wasserbestimmung in den Thoriumphosphaten wurden stets gesonderte Mengen in einen Tiegel eingewogen und durch längeres Erhitzen auf 220° vollständig wasserfrei gemacht. Auch bei weiterer Steigung der Temperatur konnte kein Wasser mehr ausgetrieben werden.

In 100 Teilen wurden gefunden:

	I.	II.	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
ThO_2	59.48	59.84	59.71
P_2O_5	32.05	32.15	32.14
H_2O	8.33	7.96	8.15
	<hr/> 99.86	<hr/> 99.95	<hr/> 100.00

Es liegt also in der That ein reines sekundäres Thoriumphosphat mit 1 Molekül Wasser vor, denn $\text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ist wohl als $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen. Das sekundäre Thoriumphosphat fällt als höchst voluminöser, weißer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser absolut unlöslich, in Säuren leicht löslich ist; beim Trocknen zeigt er das oben geschilderte Verhalten, zu einer spröden, knorrenartig aussehenden Masse zusammenzusintern.

Ferner wurde versucht, durch Einwirkung von primären, sekundären oder tertiären Natriumphosphaten auf Thoriumchlorid andere Thoriumphosphate, wie beispielsweise nach den CLEVESchen Untersuchungen, ein tertiäres Thoriumphosphat zu gewinnen.

Hierbei war zu berücksichtigen, daß bei einer Reihe anderer Phosphate die Zusammensetzung davon abhängig ist, ob man mit Alkaliphosphaten in der Kälte oder in der Wärme fällt. Deshalb wurde die Einwirkung der Alkaliphosphate auf Thoriumchlorid stets in der Kälte und in der Wärme untersucht. Die erhaltenen vollständig ausgewaschenen Thoriumphosphate glichen in ihrer äußeren Erscheinung dem soeben beschriebenen sekundären Salz. Thorerde, Phosphorsäure und Wasser wurden in diesen Körpern in gleicher Weise wie oben bestimmt.

a) Thoriumphosphat aus ThCl_4 und NaH_2PO_4 .	b) Phosphat aus ThCl_4 und Na_2HPO_4 .
------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------

Fällung in der Kälte		Fällung in der Hitze		Fällung in der Kälte		Fällung in der Hitze	
ThO_2	60.94 %	ThO_2	58.69 %	ThO_2	57.91 %	ThO_2	48.55 %
P_2O_5	26.81 %	P_2O_5	26.44 %	P_2O_5	28.22 %	P_2O_5	26.44 %
H_2O	8.27 %	H_2O	6.05 %	H_2O	12.37 %	H_2O	24.68 %
<hr/> 96.02 %		<hr/> 91.78 %		<hr/> 98.50 %		<hr/> 99.67 %	

c) Phosphat aus ThCl_4 und Na_3PO_4 .

Fällung in der Kälte

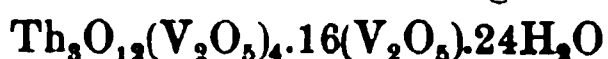
ThO_2	35.28 %
P_2O_5	45.25 %
H_2O	9.58 %
<hr/>	
	90.11 %

In allen Fällen zeigte sich, daß die aus Alkaliphosphaten und Thoriumchlorid erhaltenen Thoriumphosphate nicht lediglich aus Thorerde, Phosphorsäure und Wasser bestanden; es wurden stets weniger als 100% gefunden. Trotzdem diese Körper mit warmem Wasser gewaschen waren, bis im Filtrat keine Spur von Natriumphosphat mehr nachgewiesen werden konnte, enthielten sie, wie die qualitative Untersuchung ergab, in wechselnden Mengen Natrium. Es wird also thatsächlich beim Fällern von Thoriumsalzlösungen mit Natriumphosphaten ein Teil der letzteren, vielleicht direkt als Natriumthoriumphosphate mit niedergerissen, die durch Auswaschen nicht entfernenbar sind. Durch Behandeln der kaltgefällten Thoriumphosphate mit den Alkaliphosphaten in der Wärme geht, wie obige Analysen zeigen, Thorerde aus dem Niederschlag teilweise heraus und es ist wohl anzunehmen, daß dementsprechend mehr vom angewandten Natriumphosphat in den Niederschlag übergeht. Auch in fünf anderen Fällen gelang es dem Verfasser nicht, nach CLEVE durch Einwirkung eines Natriumphosphates auf Thoriumchloridlösung ein tertiäres Thoriumorthophosphat zu erhalten. Nimmt man hinzu, daß auch die Analyse des CLEVESchen¹ Produktes jenem Autor wenig befriedigende Resultate ergab und die Thorerde aus der Differenz bestimmt wurde, so ist es wahrscheinlich, daß bis jetzt noch kein neutrales Thoriumphosphat dargestellt worden ist.

Das sekundäre Thoriumphosphat dagegen ist, wie oben gezeigt wurde, in reinem Zustand aus Thoriumchlorid und freier Orthophosphorsäure zu erhalten.

Thoriumvanadate.

P. CLEVE² erhielt durch Versetzen von Thoriumnitrat mit einer Lösung von Natriumbivanadat bei Gegenwart von geringen Mengen Salpetersäure eine unbedeutende gelbe Ausscheidung. Das Filtrat hiervon lieferte beim Eindunsten ein braunrotes Pulver, das nach CLEVE die komplizierte Zusammensetzung



¹ l. c.

² *Bihang K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, No. 6, 21.

esitzt. Allerdings zeigt ja die Vanadinsäure die Neigung, komplizierte Verbindungen zu bilden; jedoch ist darauf hinzuweisen, daß obige Zusammensetzung aus Analysen abgeleitet wurde, deren Resultate mit den theoretisch verlangten Werten nur annähernd übereinstimmten. So fand CLEVE bei zwei Analysen 74% und 4.2%, anstatt 72.75% V_2O_5 . Andere Versuche über Bildung von Thoriumvanadaten liegen nicht vor.

Verf. versuchte, Thoriumsulfat durch geschmolzene Vanadinsäure zu zersetzen. Zu diesem Zweck wurde wasserfreies schwefelsaures Thorium mit reinem Ammoniummetavanadat in molekularen Mengen gemischt und diese Mischung längere Zeit gelinde über dem Bunsenrenner erwärmt. Zunächst ging lediglich Ammoniak fort, es schmolz dann die ausgeschiedene Vanadinsäure in feiner Verteilung zwischen dem Thoriumsulfat zusammen; jedoch auch durch längeres und stärkeres Erhitzen dieses Gemisches konnte keine wesentliche Umsetzung erzielt werden.

Auf nassem Wege gelangt man, wie folgt, zu einfach zusammengesetztem vanadinsaurem Thorium. Versetzt man verdünnte Thoriumchloridlösung mit einer ungefähr 8%igen wässerigen Lösung von reinem Ammoniummetavanadat, so bildet sich sofort ein starker Niederschlag, auch wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen wird. Es wurde Metavanadatlösung hinzugefügt, bis die Fällung vollständig erfolgt war. Das ausgefallene Thoriumvanadat wurde nach dem Filtrieren so lange gewaschen, bis im Filtrat weder Chlor, noch Vanadinsäure nachweisbar war. Nach dem Trocknen bei 100° wurden mehrere gesondert dargestellte Portionen analysiert.

Auf qualitativem Wege zeigte sich zunächst, daß die Substanz in Ammoniak, jedoch Thorerde, Vanadinsäure und Wasser zerfällt. Zur quantitativen Analyse wurde das wasserhaltige Thoriumvanadat wie folgt behandelt:

Das Präparat wurde zunächst in verdünnter, warmer Salzsäure gelöst, die Lösung ziemlich weit eingedampft, mit viel Wasser aufgenommen und in eine ebenfalls verdünnte Ammoniaklösung eingetragen. Die Thorerde fiel als voluminöses Hydrat aus; es war erforderlich, diese Fällung in sehr verdünnter Lösung vorzunehmen, da sonst mit der Thorerde Vanadinsäure ausfällt. Nach dem Filtrieren und langem, vollständigem Auswaschen des Hydrates wurde dasselbe, um eventuell noch vorhandene geringe Mengen von Vanadinsäure zu entfernen, quantitativ in wenig Salzsäure gelöst, mit Oxalsäure gefällt und nach dem Glühen des Oxalates Thorerde zur Wägung gebracht.

Alle Vanadinsäure enthaltenden Filtrate wurden vereinigt, vorhandene Oxalsäure durch Salpetersäure in einer Porzellanschale zersetzt und die Lösung nach Abrauchen der Salpetersäure in einer Platinschale eingedampft. Die

Salpetersäure oxydierte zugleich das durch den Einfluss der Oxalsäure und Salzsäure gebildete Vanadintetroxyd.

Nach vollständigem Eintrocknen und Glühen bis zur Gewichtskonstanz kam die Vanadinsäure als solche zur Wägung. Bei einer weiteren Bestimmung von Thoriumvanadat wurde der Gehalt an Vanadinsäure auch auf maßanalytischem Wege¹ festgestellt und zwar, nach Reduktion zu Tetroxyd mittels schwefliger Säure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Ich verfuhr hierbei in gleicher Weise wie KRÜSS und OHNMAIS,² indem ich vor Austitrierung des Tetroxydes die überschüssig zugesetzte schweflige Säure durch Einleiten von luftfreier Kohlensäure austrieb.

In einem dritten Falle bediente ich mich zur Vanadinbestimmung des gewichtsanalytischen Verfahrens von C. FRIEDHEIM, welches sehr gute Resultate lieferte.³

Zur Ermittlung des Wassergehaltes wurde stets eine gesonderte Portion in ein Kugelrohr eingewogen, das Wasser im trockenen Luftstrom durch Erhitzen ausgetrieben und in einem Chlorcalciumrohr zur Wägung gebracht.

Es wurden in 100 Teilen gefunden:

	1.	2.	3.	Mittel
ThO ₂	47.62	47.87	47.48	47.66
V ₂ O ₅	32.87	33.06	32.98	32.97
H ₂ O	19.66	19.36	19.59	19.54
	100.15	100.29	100.05	100.17

Hiernach verhält sich:

$$\text{ThO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 18 : 18 : 108 \\ = 1 : 1 : 6$$

und die Zusammensetzung des wiederholt erhaltenen Thoriumvanadates ist: ThO₂·V₂O₅·6H₂O, oder wenn man ein Molekül Wasser zur Konstitution rechnet: Th(HVO₄)₂·5H₂O.

	Mol.-Gew.	Ber. %	Im Mittel gef.
ThO ₂	263.87	47.59	47.66
V ₂ O ₅	182.6	32.93	32.97
H ₂ O	108.0	19.48	19.54
	554.47	100.00	100.17

Es liegt also ein einfach zusammengesetztes sekundäres vanadinsaures Thorium vor, das aus Thoriumchlorid und Ammoniummetavanadat unter Wasseraufnahme entstanden war. Im feuchten Zustande ist dasselbe gelb, mit einem Stich ins grünliche, außerordentlich voluminös und setzt sich langsam aus der Flüssigkeit ab. Im trockenen Zustande ist das Vanadat etwas dunkler und deutlich grüngelb gefärbt; es hält auch nach dem Trocknen bei 100° bis

¹ Lieb. Ann. 240, 56.

² Lieb. Ann. 263, 68.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 353.

zur Gewichtskonstanz auſser dem Konstitutionswasser noch weitere fünf Moleküle Wasser zurück. In Säuren, auch in verdünnten Säuren, iſt das Thoriumvanadat verhältnismäſſig leicht mit gelber Farbe löslich; die Gelbfärbung rührt von Diſſoziation des Vanadates durch Säure her.

Schließlich iſt noch darauf hinzuweiſen, daſs obiges Vanadat in gleicher Weiſe einfach zuſammengesetzt iſt, wie das erhaltene Phosphat; beide ſind ſekundäre Salze:



Dieſelben ſind charakteriſtiſch für Thorium, denn Thoriumſalze ſind durch freie Orthophosphorſäure weiß, durch eine Löſung von metavanadinsäuren Salzen gelb quantitativ fällbar.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wiſſenſchaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1894.

Chemische Untersuchung des Topases.

Von

PAUL JANNASCH und JAMES LOCKE.

Vorläufige Mitteilung.

Mit einer Figur im Text.

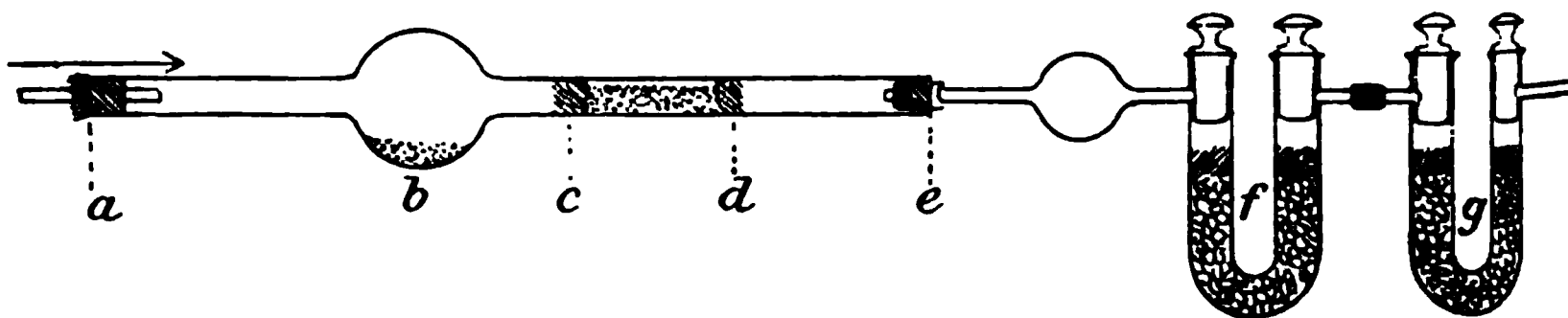
Der Wassergehalt des Topases.

Im Anschluß an eine genaue analytische Untersuchung des Axinit¹ von OISANS haben wir gegenwärtig das Studium des Topases unternommen, um auch für diese noch wenig analysierte, wichtige silicium- und fluorhaltige Verbindung einen klareren Einblick in deren chemische Konstitutionsverhältnisse zu gewinnen.

In der folgenden vorläufigen Mitteilung möchten wir nur auf den jetzt von uns vermittelt einer höchst einfachen Bestimmungsmethode gefundenen Wassergehalt des Topases die Aufmerksamkeit gelenkt haben.

Ausführung der Wasserbestimmung.

Das Prinzip unserer Methode beruht darauf, daß man das Mineral mit reinem Bleioxyd² zusammenschmilzt, wodurch es äußerst leicht aufgeschlossen wird, und sodann das dadurch in Freiheit gesetzte Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffängt. Zur Ausführung des Verfahrens benutzten wir ein Kugelrohr aus Kaliglas, in dessen Kugel sich ungefähr 6mal so viel Bleioxyd, wie die zur Analyse genommene Substanzmenge beträgt, befindet, und dessen dem Chlorcalcium zunächst liegender Rohrteil ebenfalls eine Schicht Bleioxyd enthält. Zum leichteren Verständnis unseres Apparates geben wir die nachstehende Abbildung desselben:



¹ Diese Zeitschr. 6, 57.

² Auf die bezüglichen historischen Angaben über die Anwendung des Bleioxyds zur Wasserbestimmung in Silikaten kommen wir in unserer späteren ausführlichen Abhandlung zurück.

Das Rohr *a e* ist 26 cm lang; von *a* bis zu *b* sind 11 und von *b* bis zu *e* 15 cm. Der Durchmesser des Rohres im Lichten beträgt etwas über 1 cm und der Inhalt der möglichst dickwandigen Glas-Kugel = 25 ccm. Zwischen *c d* befindet sich eine 4.5 cm lange Schicht Bleioxyd, an jedem Ende mit einem Glaslebausch abgeschlossen.

Die von uns benutzten Chlorcalciumröhren haben sich als sehr praktisch bewährt. Dieselben können durch eine einfache Viertelung des Hahnes geöffnet und geschlossen werden. Das für die Wasseraufnahme bestimmte Rohr *f* wurde mit einem Kugelrohr versehen, damit man das bei der Reaktion auftretende Wasser deutlich abnimmt. Die Glasstöpsel müssen derartig sorgfältig und tief geschliffen sein, daß man dieselben für einen sicheren Verschluss ohne erst einzufetten braucht, was leicht zu Versuchsfehlern führt. Das nur als Schutz dienende Rohr *g* wird nicht gewogen.

Nachdem man das Rohr mit dem Bleioxyd vollständig beschickt und letzteres durch Erhitzen in einem wasserfreien Luftstrome u. s. f. trocknet hat, schreitet man zu der Einfüllung der Substanz. Von einem feingepulverten Topas werden ungefähr 0.5—0.6 g angewandt. Zu dem Zweck des Einfüllens bedient man sich einer engen, aus Glanzschreibpapier gefalteten, etwa 12—14 cm langen Rinne. Sie wird hinreichend tief in das Rohr eingeschoben und das im Einfüllröhrchen gewogene Pulver auf den außerhalb befindlichen vorderen Teil derselben zweckmäÙig verteilt aufgeschüttet. Sodann schiebt man die Vorrichtung so weit in das Rohr ein, bis das Vorderende in die Mitte der Kugel gelangt ist, worauf man das Pulver mittels einer elastischen Federfahne in die Kugel selbst befördert. Nach schließlichem Umdrehen der Mulde, rotierende Bewegungen des Federbart und andere geschickte Manipulationen läßt sich das Einbringen des Analysenmaterials leicht und vollständig erreichen.

Jetzt wird das Rohr verschlossen und das Silikat mit dem Bleioxyd durch eine ab und zu stoßweise zwischen dem Daumen

und Zeigefinger der linken Hand ausgeführte Rohrdrehung recht gut gemischt. Diese Menge kann auch durch einen passend gerichteten Drahtaken erfolgen. Die ganze mechanische Operation

des Füllens und Mischens nimmt kaum 5 Minuten Zeit in Anspruch. Sobald das Kugelrohr so gefüllt und schließlich durch leichtes klopfen mit einem Durchgangskanal über dem vorgelegten Bleilebausch versehen ist, klammert man dasselbe wieder ein und setzt es

in Verbindung mit einem tadellosen Trockenapparat und diesen letzteren mit dem Glasgasometer, worauf die Chlorcalciumröhren vorgelegt werden. Man leitet nun einen nicht zu schnellen Luftstrom durch den Apparat und fängt die Kugel zu erhitzen an, zuerst vorsichtig, allmählich kräftiger und am Ende mit voller Flamme. Es ist zweckmässig, zwei Brenner zu benutzen, den ersten bloß zur Schmelze und den anderen zum Forttreiben des Wassers aus der Bleioxydschicht. Der ganze Prozess ist in ungefähr einer Viertelstunde beendet. Nach dem Löschen der Flammen läßt man das Rohr in einem gemäßigten Gasstrome sich etwas abkühlen und entfernt sodann das Chlorcalciumrohr zur späteren Wägung desselben nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde.

Um absolut genaue Resultate zu erzielen, erscheint es geboten, die folgenden Vorsichtsmafsregeln gewissenhaft einzuhalten.

1) Das zur Verwendung kommende gereinigte Kugelrohr muß durch Saugen und gleichzeitiges Erwärmen gut ausgetrocknet werden.

2) Das Bleioxyd muß chemisch rein und vollkommen trocken sein. Um es wasserfrei zu erhalten, glüht man zuvörderst eine gröfsere Portion des Präparates im Platintiegel anhaltend unter fortwährendem Umrühren bis nahe zum Schmelzen, läßt es darauf im Exsiccator erkalten und bewahrt es in einer gut verschlossenen Glasstöpselflasche über Ätzkali auf.

3) Nachdem man das Bleioxyd in das Rohr eingefüllt und einen Gang für den Luftstrom hergestellt hat, trocknet man alles im Rohr befindliche Bleioxyd in einem absolut wasserfreien Luftstrome durch anhaltendes Erhitzen (ohne hierbei das Präparat anzuschmelzen) nochmals vollständig aus und läßt sodann im Luftstrome erkalten, worauf man den Gasometerhahn zudreht und ein am Ausgange interimistisch angebrachtes Glasrohr verschließt. Unter Umständen hat man sich durch eine zweite Trocknungsprobe zu vergewissern, ob alles anhaftende Wasser wirklich aus dem Bleioxyd ausgetrieben wurde, wobei alsdann nicht der leiseste Wasserhauch im leeren Teile der Röhre entstehen darf.

Aufser diesen unumgänglichen Vorsichtsmafsregeln haben wir bei der Ausführung unserer Bestimmungen alle in Gebrauch genommenen Schläuche, Glasröhrchen und Gummistöpsel zuvor im Exsiccator aufbewahrt, sowie das Mineralpulver selbst vor der endgültigen Abwägung wenigstens 6 Stunden über Kali oder konzentrierter Schwefelsäure stehen lassen.

In jeder der am Schlufs angegebenen Analysen konnten wir

s im kalten Teile des Rohres und später in der Kugel des Chlorcalciumrohres sich kondensierende Wasser deutlich als Beschlag und auch in Form kleiner Tröpfchen sehen. Das in dem Topas vorhandene Fluor bleibt vollständig bei der Bleischmelze zurück; irgendwelche Spuren von Glasätzungen waren niemals zu beobachten, ebensowenig von ausgeschiedenem Kieselsäurehydrat (aus SiF_4) herührende Trübungen in den vorhandenen Wassertröpfchen.

Das zu den Bestimmungen angewandte Material wurde ausnahmslos nur vollkommen frischen und durchsichtigen Krystallen, namentlich frei von jeder Beimengung, entnommen.

Die Menge des Wassers scheint in den verschiedenen Vorkommen des Minerals ziemlich zu variieren, erwies sich aber in vielen Krystallen desselben Fundortes als ein konstanter Faktor.

In nachstehender Zusammenstellung geben wir die von uns erhaltenen Resultate:

I. Topas aus San Luis in Mexico. Zur Ausführung von Analyse 1 und 2 wurden farblose, für Analyse 3 gelbbraune, klare Krystalle von Mittelgröße benutzt.

1)	0.5128 g Substanz gaben	= 0.0040 g H_2O	= 0.79 %
2)	0.5234 „ „ „	= 0.0046 „ „	= 0.88 %
3)	0.4890 „ „ „	= 0.0036 „ „	= 0.74 %
<hr/>			
			im Mittel = 0.80 %

II. Große wasserhelle Krystalle vom Ilmengebirge.

1)	0.5422 g Substanz gaben	= 0.0057 g H_2O	= 1.05 %
2)	0.5554 „ „ „	= 0.0055 „ „	= 0.99 %
<hr/>			
			im Mittel = 1.02 %

III. Kleine klare, hellfarbige Krystalle von Schneckenstein.

1)	0.5743 g Substanz gaben	= 0.0073 g H_2O	= 1.27 %
2)	0.5564 „ „ „	= 0.0071 g „	= 1.28 %
<hr/>			
			im Mittel = 1.28 %

IV. Topas aus Capao da Lana in Brasilien, ein klarer, rotgelber Einzelkrystall von über 20 g Schwere. Dieses Material verdanken wir der freundlichen Auswahl des Herrn Prof. LIEBISCH in Göttingen.

1)	0.4954 g Substanz gaben	= 0.0140 g H_2O	= 2.82 %
2)	0.6308 „ „ „	= 0.0164 „ „	= 2.60 %
3)	0.5263 „ „ „	= 0.0140 „ „	= 2.66 %
<hr/>			
			im Mittel = 2.69 %

Um einen zweifellosen Beweis für die Reinheit des von uns angewandten Bleioxydes zu liefern, führten wir einen sogenannten reinen Versuch mit dem uns zur Verfügung stehenden Präparate an, indem wir dasselbe im getrockneten Luftstrome genau unter

den Versuchsbedingungen der ganzen Analyse bei vorgelegten Chlorcalciumröhren schmolzen. Die bei diesem Versuch gefundene Wassermenge betrug 0.0005 g, also einen zufälligen Versuchsfehler von 0.1 % für 0.5 g Substanz. Ferner stellten wir uns eine besondere Menge von Bleioxyd in der Art dar, daß wir chemisch reinen Bleizucker mit einem geringen Überschufs (nach Berechnung) von ebenfalls reinem Ammonkarbonat in kochend heißer Lösung fällten, den erhaltenen krystallinischen Niederschlag nur durch wiederholtes Dekantieren mit kochendem Wasser völlig auswuschen, bis eine Probe des verdampften Waschwassers keinen Rückstand mehr hinterließ, darauf das Bleikarbonat direkt in eine große Platinschale spülten, auf dem Wasserbade trockneten und schließlich über freier Flamme bis zur vollständigen Verwandlung in gelbes Oxyd unter fleißigem Umrühren mit einem Platinspatel erhitzen. Mit diesem Material wurden 0.5378 g noch gröbliches Topaspulver unter den obigen Versuchsbedingungen 10 Minuten zusammengeschmolzen und hierbei 0.0117 g Wasser = 2.18 % erhalten.

In einem dritten Falle haben wir unser chemisch reines Präparat von Bleioxyd in einem Platintiegel längere Zeit geschmolzen und die Schmelze in einem Achatmörser zerrieben. Dieses Material gab mit 0.5761 g Topas vom Ilmengebirge (neuer Krystall) geglüht = 0.0045 g Wasser = 0.80 %, wonach sich der Durchschnittsgehalt dieses Topases (siehe weiter oben die Analysen) auf 0.95 % Wasser berechnet.

Die von uns ausgearbeitete Wasserbestimmungsmethode läßt an Einfachheit und Sicherheit der Ausführung, sowie in der Genauigkeit der Resultate wohl nichts zu wünschen übrig. Außerdem ist das Verfahren der allgemeinsten Anwendung fähig.¹ Eine Reihe ausführlicher Topasanalysen behalten wir uns vor. Auch hierzu hat sich uns das Bleioxyd als ein ausgezeichnetes Aufschliessungsmittel für so widerstandsfähige Mineralien wie der Topas bewährt. Wir nehmen diese Schmelze in einem Platintiegel vor und sind schon jetzt imstande, nach unserem Verfahren die sämtlichen Bestandteile

¹ Für die direkte Wasserbestimmung in Gesteinen ist nur in den seltensten Fällen ein Zusammenschmelzen des Pulvers mit Bleioxyd erforderlich; es genügt hier meistens ein einfaches Glühen des nicht zu feinen Materiales mit der Gasflamme, unter Umständen zum Schluß vor der Gebläselampe. Schaltet man gleichzeitig noch ein Natronkalkrohr ein, so läßt sich damit auch eine Kohlensäurebestimmung verbinden.

s Minerale (Fluor selbstverständlich ausgenommen), rasch und vollkommen genau zu bestimmen.

Bleioxyd- und Bleichromatschmelzen in einem Platinschiffchen annähernd genauen Wasserbestimmungen wie im Kugelrohr sollen ebenfalls versucht werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1894.

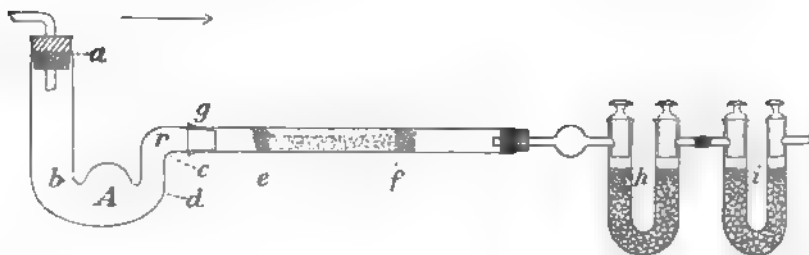
Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen

Von

PAUL JANNASCH und JAMES LOCKE.

Nachträgliche Mitteilung.

Eine kleine Abänderung des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Apparates gestattet das Wasser auf eine sehr einfache und genaue Weise in hygroskopischen Körpern zu bestimmen. Die von uns zu diesem Zwecke benutzte Einrichtung wird durch die beifolgende Abbildung leicht verständlich sein:



Der Schenkel *a b* des dreifach gebogenen und in der Mitte teilweise aufgeblasenen Substanzrohres aus Kaliglas hat eine Länge von 6 cm bei einer Weite von 1.2 cm im Lichten, während *c d* 2 cm lang ist. Der Inhalt des Gefäßes *A* beträgt 25 ccm. Bei *g* ist das Rohr *r* luftdicht eingeschliffen, und besonders möge man beachten, daß sich *a b* bei *b* nicht verengt, um dadurch ein glattes und vollständiges Einfüllen der Substanz zu erreichen. Zwischen *e* und *f* liegt eine 5 cm lange Schicht Bleioxyd, durch Glaswolle auf beiden Seiten zusammengehalten.

Nachdem man alle Feuchtigkeit aus dem im Ansatzrohr befindlichen Bleioxyd durch Erhitzen in einem trocknen Luftstrome ausgetrieben hat, schließt man dasselbe nach dem Erkalten einseitig ab. Nun wird die Substanz zunächst zwischen Fließpapier möglichst gut abgepresst und alsdann schnell in das bereits früher für sich gewogene Gefäß *A* hineingebracht, mit den Stöpseln wieder verschlossen und von neuem gewogen, worauf man durch dasselbe von einem Gasometer aus einen völlig getrockneten Luftstrom hinüberleitet und von 5 zu 5 Minuten die Wägung kontrolliert bis zu einem unveränderlichen Gewichte des Apparates. Im Verlaufe von 15 bis 20 Minuten nimmt das Gewicht der Substanz nicht mehr ab, und es darf dann dieselbe als lufttrocken angesehen werden.

Indem man weiterhin das Schliffende der Bleioxydröhre geschlossen hält, verbindet man das andere Ende derselben mit den Chlorcalciumröhren. Unmittelbar hierauf schüttet man zu der Substanz in A die 6fache Menge ihres Gewichtes an frisch getrocknetem Bleioxyd und mengt durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen auf die Handfläche so gut wie möglich. Jetzt erübrigt nur noch das beschickte Gefäß rasch mit den bereit stehenden Apparatenteilen in Verbindung zu bringen und das chemisch gebundene Wasser durch Erhitzen im Gasstrome etc. auszutreiben. Man bedient sich hierzu einer höchstens zollhohen, beweglichen Flamme und richtet vor allem sein Augenmerk darauf, daß sich dabei die Temperatur nicht zu hoch steigert, damit das Glas nicht gleichzeitig angegriffen wird.

Das Wasser aus hygroskopischen Substanzen, wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Thoriumbromid¹ etc. ist in Wirklichkeit bei relativ niederen Hitzegraden vollständig austreibbar. Durchschnittlich dauert solches unter den hier angegebenen Bedingungen in etwa 30 Minuten. Die bei dem Erhitzen von Halogenen gleichzeitig entstehenden Säuremengen werden von dem überschüssigen Bleioxyd vollkommen sicher zurückgehalten. Unser im obigen beschriebener Apparat besitzt den großen Vorzug, daß seine Einzelteile rasch auseinandernehmbar, verschließbar und ebenso schnell wieder zusammenfügbar sind, wodurch eine Einwirkung der feuchten Luft auf die Substanz nach Möglichkeit ausgeschlossen erscheint.

Heidelberg, Universitätslaboratorium im Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1894.

¹ *Diese Zeitschr.* 5, 283.

Berichtigung.

Von P. JANNASCH.

Im vorigen Hefte dieser Zeitschrift Seite 1 berichtet Herr BÖTTINGER über eine neue sehr vorteilhafte Vorschrift, reine Thorerde zu gewinnen. In Beziehung hierauf möchte ich nachstehend darauf aufmerksam machen, daß ich diese Methode zusammen mit den Herren JAMES LOCKE und JOSEPH LESINSKY schon früher¹ zur Herstellung größerer Mengen reiner Thorerde, aus welcher wir damals ein schön krystallisierendes Bromid und Jodid erhielten, angewandt habe. Unsere Arbeit über Thoriumderivate wird fortgesetzt.

Heidelberg, Universitätslaborat., Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1894.

¹ *Diese Zeitschrift* 5, 285.

Eine Prioritätseinwendung gegen M. CAREY LEA.

Von

W. SPRING.

Das soeben erschienene Heft 1 des 6. Bandes dieser Zeitschrift enthält eine zweite Abhandlung von CAREY LEA „Über endothermische Reaktionen, verursacht durch mechanische Kraft“, in welcher folgendes zu lesen ist (S. 3):

„Es steht demnach zweifellos fest, daß keine wirkliche Umwandlung mechanischer Energie in chemische bisher bekannt ist...“
Ferner: „In meiner ersten Abhandlung habe ich, wie ich glaube, mit Erfolg qualitativ nachgewiesen, daß es möglich ist, wirklich endothermische Reaktionen durch mechanische Kraft hervorzubringen.“

Demzufolge wäre das, was man heute von den chemischen Vorgängen, welche durch mechanische Energie hervorgebracht werden, weiß, allein dem amerikanischen Forscher zu verdanken. Dieses ist wohl nicht der Fall, denn auch abgesehen von vereinzelten Angaben, die weit zurückgreifen, habe ich schon vor mehr als 15 Jahren eine ganze Reihe chemischer Verbindungen, resp. Zersetzungen durch mechanische Kraft hervorgebracht und mich wörtlich in folgender Weise ausgesprochen:

„Les derniers faits que je viens de rappeler établissent certainement la possibilité de déterminer les corps à entrer en réaction chimique par le seul secours d'une énergie mécanique.“¹

Die besondere Wirkung des gleitenden Druckes, dem einfachen Druck gegenüber, auf welche CAREY LEA viel Gewicht legt, habe ich an verschiedenen Stellen schon hervorgehoben. Schließlich habe ich die in Frage kommenden Erscheinungen auf eine Diffusion der festen Substanz (feste Lösung) zurückgeführt und auch nachgewiesen, daß das chemische Gleichgewicht sich hier wie sonst geltend macht.

Infolgedessen kann ich die Arbeit CAREY LEAS nur als eine Fortsetzung, resp. Bestätigung meiner Versuche betrachten, und obwohl diese in der zweiten Abhandlung des Autors gar keine Erwähnung gefunden haben, werde ich meinen Versuchsplan, welchen ich mir seit lange vorbehalten habe, ohne Einschränkung ausführen, sobald es mir die Verhältnisse erlauben werden.

Lüttich, 26. Februar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1894.

¹ Bull. Acad. Belg. (1883) [3] t. V.

Über ein krystallisiertes, neutrales Magnesiumkarbonat.

Von
Dr. K. KIPPENBERGER.

Aus dem pharmaceutischen Institut und Laborat. f. angewandte Chemie der Universität München.)

Gelegentlich einer umfangreichen Studie über die Bestimmung der Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern, wie über die Bildung einzelner kohlensaurer Salze und Doppelsalze kohlensaurer und doppeltkohlensaurer Verbindungen, untersuchte ich auch die Einwirkung doppeltkohlensaurer Alkalien auf Magnesium-, Calcium-, Ferro- und Mangankarbonat, wie auch auf Eisenhydroxyd, sämtliche in frisch gefälltem Zustande.

Auffallend reichlich erschien die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats in doppeltkohlensauren Alkalilösungen.

100 ccm einer 22.05 %igen KHCO_3 lösung vermochte so 1.4688 MgCO_3 , in äquimolekularen Verhältnissen aus Magnesiumsulfat- und Natriumkarbonatlösung frisch gefällt, zu lösen; das Gesamt- volumen der Flüssigkeit betrug sodann	174.5 ccm
50 ccm derselben KHCO_3 lösung mit 25 ccm H_2O verdünnt löste: 2.0563 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	220.1 ccm
100 ccm derselben KHCO_3 lösung mit 40 ccm H_2O verdünnt löste: 1.2928 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	166.9 ccm
100 ccm einer 9.11 %igen NaHCO_3 lösung löste unter gleichen Verhält- nissen: 2.9963 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit . . .	297.8 ccm
100 ccm derselben NaHCO_3 lösung + 25 ccm H_2O löste: 1.6098 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	183.1 ccm
100 ccm derselben NaHCO_3 lösung + 40 ccm H_2O löste: 0.8813 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	122.9 ccm

Auf die Karbonate der alkalischen Erden übt doppeltkohlensaures Alkali keine lösende Einwirkung aus; hier scheint sogar eine Verminderung der Löslichkeit einzutreten, da bei Gegenwart doppeltkohlensauren Alkalis nicht einmal die geringe Menge Calciumkarbonat in Lösung ging, welche sich bei den Lösungsversuchen in reinem Wasser als gelöst vorfand. Ebenso sind auch Ferrihydroxyd und Mangankarbonat in doppeltkohlensaurer Alkalilösung völlig unlöslich. Was anders verhält es sich dagegen mit frisch gefälltem Ferrokarbonat; hier wurden beständig geringe Mengen Eisen in Lösung gefunden.

Läfst man die Lösung des frisch gefällten Magnesiumkarbonates in doppeltkohlensaurer Alkalilösung stehen, so beginnen sich nach Verlauf von 1—2 Stunden kleine Krystalle auszuscheiden und nach etwa 18 Stunden ist diese Ausscheidung vollendet. Meine Vermutung, daß diese Krystalle aus reinem Magnesiumkarbonat bestehen, bestätigte sich durch die Analyse, welche ich weiter unten angeben werde.

Das unter Anwendung von Kaliumbikarbonat hergestellte Magnesiumkarbonat fällt in seiner Krystallform beständig größer aus als wie das mit Hilfe der Natronverbindung gewonnene Präparat. Ersteres stellte kleine, harte, in Wasser wenig und in verdünnter Säure langsam lösliche Körnchen dar; letzteres ist in seinem Äußeren jenem gleich, mit dem Unterschiede der etwas kleineren krystallinischen Struktur. Beide Präparate auf Alkaligehalt geprüft, ergaben völlige Abwesenheit desselben.

Die Bestimmung der Magnesia geschah einerseits gewichtsanalytisch durch Übersättigung der angesäuerten Lösung mit Ammoniak, eventuellen Zusatz von Chlorammonium und darauffolgende Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Letztere, nach 24 Stunden langem Stehenlassen abfiltriert und sodann mit $2\frac{1}{2}\%$ iger Ammonflüssigkeit ausgewaschen, wurde nun durch Erwärmen im Platintiegel und späteres Erhitzen, zuletzt über dem Gebläse, in die pyrophosphorsaure Verbindung der Magnesia übergeführt und als solche gewogen. Es sind, zumal in den letzten 2 Jahren, von verschiedenen Seiten Einwände gegen die Genauigkeit dieser Methode angegeben worden. Da ich nun gelegentlich der oben erwähnten Arbeit über die Kohlensäure und kohlensaure Salze in Wässern gezwungen war, zahlreiche Bestimmungen der Magnesia nach dieser Methode auszuführen, so habe ich nie solche Differenzen in den erhaltenen Resultaten konstatieren können, wie die angedeuteten in der Litteratur befindlichen Einwände dies angeben. Allerdings kann eine geringe Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in der Ammonflüssigkeit und hauptsächlich in der zum Auswaschen benutzten Ammonlösung nicht vermieden werden und aus diesem Grunde fallen die Resultate beständig um ein geringes zu niedrig aus.

Andererseits wurde die Magnesia durch Erwärmen des Präparates und späteres Glühen über dem Gebläse bestimmt, wobei Magnesiumoxyd zurückblieb. Hierbei fallen die Zahlen zumeist um ein geringes zu hoch aus, indem Magnesiumoxyd, wie ich dies zu öfterem konstatieren konnte, leicht Feuchtigkeit und noch leichter Kohlensäure

aus der Luft anzieht. Außerdem ist das Magnesiumoxyd beim Glühen in sehr minimaler Menge flüchtig; man kann sich hiervon durch Erhitzen desselben bei starker Glut, z. B. im Glasrohr im Verbrennungsofen leicht überzeugen; es genügt aber auch schon ein Erhitzen über dem Gebläse im Platintiegel, um an dem Deckel des letzteren einen leichten Anflug von Magnesiumoxyd wahrnehmen zu können. Diese Fehlerquelle ist aber bei dem Glühen über dem Gebläse belanglos. Es wurde auch versucht, den Magnesiumoxydgehalt durch Titration mit verdünnter Säure festzustellen. Wie die Resultate zeigten, giebt hier jedoch eine Titration ungenaue Zahlen, indem sich das Präparat nur schwer löst, daher mit Normalsäure gearbeitet werden mußte, worauf der Überschuss der Säure nach Entfernung der Kohlensäure durch Erhitzen mit 0.10 Normal Kalilauge zurückgenommen wurde. Die dabei erhaltenen Resultate können nicht geeignet sein, maßgebend zu erscheinen; sie dürfen nur als Ergänzung zu den anderen Bestimmungen betrachtet werden.

Die Kohlensäurebestimmung geschah fast in allen Fällen mit Hülfe des BUNSENSchen Apparates durch Gewichtsverlust; die hierbei leicht entstehenden Fehlerquellen, durch welche absolut konstante Zahlen nie erhalten werden können, sind zu bekannt, um dieselben hier noch näher erörtern zu müssen. Indirekt konnte der Kohlensäuregehalt durch Berechnung des Glühverlustes erhalten werden, was bei Bestimmung des Wassergehaltes durchgehends in Anwendung kam, da mir diese Methode im vorliegenden Falle genauer erschien als die der Erhitzung im Glasrohr und Auffangen des Wasserdampfes im Chlorcalciumrohr, oder anderen geeigneten Absorptionsmitteln.

Die Analyse der von der überstehenden Flüssigkeit getrennten, sodann mit reinem Wasser ausgewaschenen und hierauf auf Thonteller und später zwischen Fließpapier von der adhärerenden Feuchtigkeit völlig befreiten Krystalle führte zu folgenden Resultaten:

Analyse des unter Anwendung von Kaliumbikarbonat
hergestellten Präparates.

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.0714	Substanz	=	0.0532	$Mg_2P_2O_7$	=	26.85 %	MgO
0.1357	„	=	0.0999	„	=	26.53 %	„
0.1541	„	=	0.1121	„	=	26.32 %	„

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.1912 Substanz = 0.0508 Verlust = 26.52% MgO und 73.48% H₂O + CO₂
 0.2160 „ = 0.0578 „ = 26.75% „ „ 73.25% „
 0.3215 „ = 0.0852 „ = 26.50% „ „ 73.50% „

Durch Titration mit norm. H₂SO₄ und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ norm. KOH:

0.4784 Substanz = 6.18 ccm N.Säure = 0.1236 MgO = 25.84% MgO

0.4406 „ = 5.86 „ „ „ = 0.1172 „ = 26.60% „

CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2945 Substanz = 0.0849 Verlust = 28.82% CO₂

0.2476 „ = 0.0715 „ = 28.88% „

0.1737 „ = 0.0697 „ = 28.61% „

0.4230 „ = 0.1188 „ = 28.10% „

Durch Erhitzen im Glasrohr nach Art der Elementaranalyse und Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge:

0.1925 Substanz = 0.0561 Gewichtszunahme der KOH fl. = 29.14% CO₂.

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel 4MgCO₃ + 15H₂O:

H₂O: 44.44 44.21 44.46%

CO₂: 28.93 28.70 28.95%

Analyse des unter Anwendung von Natriumbikarbonat hergestellten Präparates.

MgO und H₂O + CO₂:

0.0886 Substanz = 0.0660 Mg₂P₂O₇ = 26.84% MgO

0.0957 „ = 0.0711 „ = 26.77% „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.1551 Substanz = 0.0415 Rückstand = 26.76% MgO und 73.24% H₂O + CO₂

0.1700 „ = 0.0453 „ = 26.64% „ „ 73.36% „

Durch Titration mit n. H₂SO₄ und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ n. KOH:

0.2149 Substanz = 2.72 ccm N.Säure = 25.31% MgO

0.1839 „ = 2.40 „ „ = 26.10% „

CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2402 Substanz = 0.0691 Verlust = 28.77% CO₂

0.1434 „ = 0.0421 „ = 29.35% „

0.2048 „ = 0.0593 „ = 28.96% „

Durch Erhitzen im Glasrohr und Absorption der getrockneten Kohlensäure durch Kalilauge:

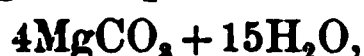
0.1926 Substanz = 0.0563 Gewichtszunahme der KOH flüssigkeit = 29.23% CO₂

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel: 4MgCO₃ + 15H₂O:

H ₂ O: 44.20	44.32 %.
CO ₂ : 28.69	28.81 %.

Die Resultate der Analyse zeigen also durchgehends Gleichmässigkeit, soweit dieselbe bei Anwendung der Bestimmungsmethoden überhaupt erreicht werden kann und ergaben, dass beide Präparate, die mit Kalium- und die mit Natriumbikarbonat hergestellte Verbindung, identisch sind und eine dem Magnesiumoxydgehalt entsprechende Kohlensäuremenge zur Bildung neutralen Salzes haben.

Der Zusammensetzung entspricht am besten die Formel:



für welche Verbindung sich berechnet:

MgO : 26.402 %
CO ₂ : 29.042 %
H ₂ O : 44.555 %

während beispielsweise die nächst dieser in Betracht kommenden Formeln:

MgCO ₃ + 3 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	und	MgCO ₃ + 4H ₂ O
MgO : 27.21 %		MgO : 25.641 %
CO ₂ : 29.93 %		CO ₂ : 28.256 %
H ₂ O : 42.86 %		H ₂ O : 46.150 %

enthalten.

Die erhaltenen Analysenbelege weisen mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf die erstgenannte Verbindung: $4\text{MgCO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ hin.

Als ich die Litteratur über die Einwirkung von doppeltkohlensaurem Alkali auf Magnesiumkarbonat, sowie die des Magnesiumcarbonates selbst, durchsah, fand ich eine Anzahl Arbeiten, welche zwar die Einwirkung von kohlensauren Alkaliverbindungen und zwar hauptsächlich die der Alkalimonokarbonate auf Magnesiumkarbonat erwähnen, von denen indessen keine zu den von mir erhaltenen Resultaten geführt haben.

Man kennt so eine Doppelverbindung $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3 + 4\text{aq.}$, erhalten durch Gerieren von Magnesiumoxyd mit doppeltkohlensaurem Kali bei 60—70°; ferner Verbindung $\text{MgCO}_3 + \text{KHCO}_3 + 8\text{aq.}$, welche sich aus einer Mischung von Chlor-magnesium — und 2fachkohlensaurer Kalilösung, letztere im Überschusse angewandt, nach einigen Tagen als triklinische Krystalle ausscheidet. DEVILLE stellte $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3$ in analoger Weise wie das entsprechende Kalisalz her; erhielt dasselbe wasserfrei, während NÖRGÅRD aus wässrigem schwefeligen Magnesium, nach dem Versetzen mit kohlensaurem Natrium bis fast bleibenden Trübung, bei niedriger Temperatur ein Salz mit 15 aq. in rhombischen Prismen erhielt. Sämtliche Salze sind meist zersetzlich.¹ — Durch Leiten von gasförmiger Kohlensäure in Wasser, in welchem Magnesia alba

¹ Sämtliche Angaben vergl. GRAHAM-OTTO, *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chemie*. Aufl. 3. Abt. Seite 753 und 750.

suspendiert ist, entsteht eine Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia. Läßt man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so scheiden sich aus derselben allmählich warzenförmig gruppierte, zarte Nadeln des rhombischen Systems von wasserhaltigem neutralem kohlensauren Magnesium aus, der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{aq.}$ entsprechend.¹ Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die Lösung eines Magnesiasalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali fällt, den Niederschlag (basisches Salz) durch Filtration trennt und das Filtrat hinstellt. Hier hat sich infolge der bei der Fällung freiwerdenden Kohlensäure ein Teil der Magnesia als doppeltkohlensaures Salz gelöst. Bei Winterkälte krystallisiert aus den Lösungen des doppeltkohlensauren Magnesiums neben der Verbindung $\text{MgCO}_3 + 3\text{aq.}$ eine solche mit 5 Mol. H_2O aus, welche sich an der Luft leicht in die erstere Verbindung umwandelt. Sowohl MARIGNAC² als DAMOUR³ erhielten aus einer freiwillig verdunstenden Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia auch Krystalle von der Formel $\text{MgCO}_3 + 4\text{aq.}$ und KITTEL⁴ fand in einer Flasche, welche eine solche Lösung enthielt, Krystalle von der Formel $5\text{MgO}, 4\text{CO}_2, + 16\text{aq.}$ ⁵

Man hat nun eine ganze Reihe von wasserhaltigen Salzen des Magnesiumkarbonates hergestellt, so:

$\text{MgCO}_3, \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$: über die hauptsächlich SÉNARMONT, NÖRGAARD, MARIGNAC, FRITSCHÉ, DAMOUR, JÖRGENSEN, BECKURTS und KRAUT berichtet haben. Diese Verbindungen wurden zumeist unter Beobachtung bestimmter Temperaturverhältnisse aus Magnesiumsulfat und doppeltkohlensaurer Kalilösung, also aus doppeltkohlensaurer Magnesialösung, hergestellt. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle hierauf, wie auf die sehr umfangreiche Litteratur der weit bekannteren basischen kohlensauren Verbindung des Magnesiums näher einzugehen; es möge der Hinweis auf jene Angaben genügen.

BECKURTS, welcher zahlreiche, mit Hilfe von freier Kohlensäure aus Magnesia alba und gebranntem Dolomit (PATTINSONS Verfahren) hergestellte Präparate untersucht hat, fand die Zusammensetzung derselben stets der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechend.⁶

Diese Präparate sind jedoch sämtlich mit dem nach meinem Verfahren gewonnenen, neutralen Magnesiumkarbonat nicht identisch, und Herr Prof. Dr. BECKURTS-Braunschweig, dem ich Muster meiner mit Hilfe von Kalium- und Natriumbikarbonat bereiteten krystallinischen neutralen Magnesiumkarbonate nebst Beschreibung des Verfahrens und Angabe der erhaltenen analytischen Resultate zusandte, hatte die Liebenswürdigkeit, mir mitzuteilen, daß die von ihm mit Hilfe von freier Kohlensäure gewonnenen Magnesiumkar-

¹ FRITSCHÉ, *Pogg. Ann.* 37, 304.

² *Journ. pr. Chem.* 69, 60.

³ *Journ. pr. Chem.* 71, 375.

⁴ *Jahresber.* [1857] Seite 150.

⁵ GRAHAM-OTTO, *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chem.* 5. Aufl. 3. Abt. Seite 750, 751.

⁶ *Arch. Pharm.* 18, 429; 19, 13.

bonate nie einen so niedrigen Magnesiumoxydgehalt als das von mir dargestellte Präparat gehabt haben, und daß die Präparate auch im Äußeren voneinander verschieden seien.

Meine oben angegebenen Versuche nebst analytischen Belegen über das dargestellte Magnesiumkarbonatsalz führte mich nun zu weiteren Versuchen, die ich im folgenden mitteilen möchte.

Der Umstand, daß Calciumkarbonat wie auch Eisenhydroxyd in doppeltkohlensaurer Alkalilösung ganz unlöslich sind, giebt Veranlassung zur Aufstellung eines Verfahrens, aus natürlich vorkommenden magnesiasalzhaltigen Gesteinsarten, wie Magnesit, Dolomit, Bitterspat, sowie aus den Kainit- und Karnallitlaugen etc. direkt reines Magnesiumkarbonat und zwar von neutraler Beschaffenheit unter enorm geringen Herstellungskosten zu gewinnen, indem man das Gestein nach dem Zerkleinern zunächst in roher Salzsäure oder Salpetersäure löst, unter wenig Erwärmen oxydiert und diese Lösung, welche also neben Magnesium, Calciumsalz, eventuell vorhandenes Eisen in der Oxydform enthält, mit Sodalösung im geringen Überschuß fällt und nun den entweder abgepressten oder abfiltrierten Niederschlag mit genügend Alkalibikarbonatlösung vermischt, tüchtig durchschüttelt, dann rationell einige Zeit (etwa 20 Minuten) wartet, bis die Einwirkung auf Magnesiumkarbonat eine vollständige geworden und nun allmählich von dem Ungelösten kolliert oder filtriert. Das Ungelöste besteht hier aus Calciumkarbonat und Eisenhydroxyd, während sich Magnesiumkarbonat in Lösung befindet und beim Stehenlassen in passenden Gefäßen auskrystallisiert. Hierzu eignen sich am besten nicht zu niedere Glashafen. Es bedarf zum Auskrystallisieren keiner vorherigen Eindampfung, sofern man natürlich nicht mit zu verdünnten Lösungen gearbeitet hat. Eine Erhitzung ist sogar sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst basisches Salz abscheiden muß.

Ich stellte das Präparat z. B. aus einer Mischung von:

60 g Magnesit, 10 g Eisenoxyd und 25 g unreiner Kreide

her durch Lösen in roher Salzsäure, Erhitzen unter Zusatz von Salpetersäure, bis Ferricyankalium in einer Probe der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag mehr erzeugte, Zusatz von Kaliumbikarbonatlösung, Filtration nach einiger Zeit und nunmehriges Auskrystallisierenlassen des Salzes. Auch aus diesem, also doch höchst unreinen Ausgangsmaterial, gewann ich ein Präparat, dessen Analyse in gleichmäßig erhaltenen Zahlen die oben angegebene Zu-

sammensetzung des mit reinen Ausgangsprodukten gewonnenen Magnesiumkarbonates zeigte.¹

Frisch gefälltes Magnesiumkarbonat löst sich nun auch in Magnesiumsulfat-, wie in Magnesiumchloridlösung in bestimmten Verhältnissen auf und in dieser Thatsache werden sich einige der oben angeführten Darstellungsarten krystallisierten Magnesiumkarbonates begründen, wenigstens ist es möglich, auch aus diesen Lösungen ein krystallisiertes Präparat zu gewinnen. Nach meiner Ansicht bildet sich sowohl beim Digerieren von frisch gefälltem Magnesiumkarbonat mit gelöstem Magnesiumsalz, wie auch beim Versetzen einer Magnesiasalzlösung mit gelöstem Alkalikarbonat bis zum Beginn der bleibenden Trübung eine Doppelverbindung von Magnesiumsulfat bzw. -chlorid mit Magnesiumkarbonat, deren konstante Bildungsfähigkeit ich in meiner zu Anfang dieser Arbeit erwähnten Studie näher erörtert habe.

Zur Feststellung des chemischen Vorganges bei der Einwirkung von Alkalibikarbonatlösung auf frisch gefälltes Magnesiumkarbonat mögen nun noch folgende Versuche erwähnt werden:

300 ccm einer 16.80 %igen Magnesiumsulfatlösung wurden mit 300 ccm 14.84 %iger Natriumkarbonatlösung gefällt, wobei sich, unter Annahme der glatten Umsetzung von $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, die ganze in Lösung befindliche Menge Magnesiumsulfat mit dem zugesetzten Natriumkarbonat zu Magnesiumkarbonat und Natriumsulfat umsetzte. Andererseits wurden, ebenfalls in äquimolekularen Verhältnissen aus 20 ccm 35.44 %iger Calciumchloridlösung mit 45.6 ccm 14.84 %iger Natriumkarbonatlösung, Calciumkarbonat gefällt und nunmehr beide breiförmigen Flüssigkeiten zusammengefügt, mit 300 ccm einer 22.5 %igen Kaliumbikarbonatlösung nach und nach vermischt und das Ganze mit 34.4 ccm Wasser auf 1 l Volumen ergänzt.

In einem zweiten Versuche gelangten in Wirkung:

160 ccm Magnesiumsulfat- und 160 ccm Natriumkarbonatlösung, sodann 20 ccm Calciumchlorid- mit 45.6 ccm Natriumkarbonatlösung und

240 ccm 5.4 %iger Natriumbikarbonatlösung, worauf mit 374.4 ccm Wasser auf 1 l Volumen verdünnt wurde.

Versuch I: KHCO_3 als Lösungsmittel für MgCO_3 ergab nach

¹ Das Verfahren ist für die technische Verwertung durch Anmeldung zum Patent geschützt.

4 Minuten langer Einwirkung ein Filtrat, das sich beim Erhitzen stark trübte. Calcium liefs sich in der Flüssigkeit nicht nachweisen. 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und in 40 ccm hiervon die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, ergab nach dem Trocknen, Erhitzen und Glühen im Platintiegel $0.0990 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder 1.87 Magnesiumkarbonat in 100 ccm Flüssigkeit. Es hatten also die vorhandenen 67.5 KHCO_3 18.73 MgCO_3 zu lösen vermocht.

Nach etwa 3 Stunden langem Stehen begannen sich aus der Flüssigkeit kleine Magnesiumkarbonatkrystalle auszuscheiden. Ein anderes, nach 24 Stunden langem Stehen erhaltenes Filtrat, konnte daher nur noch einen kleinen Teil des Magnesiumkarbonates gelöst enthalten, da, wie ich dies oben schon bemerkte, die Abscheidung des Magnesiumkarbonates nach 24 Stunden als beendet angesehen werden darf. Ich fand in 25 ccm $0.0900 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.27$ Magnesiumkarbonat in 100 ccm Flüssigkeit, und nach 14 Tagen waren in 100 ccm Flüssigkeit nur mehr 0.23 Magnesiumkarbonat enthalten (25 ccm = $0.07675 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Quantitativ noch reichlicher erscheint die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates bei Anwendung von Natriumbikarbonat. Versuch II, bei welchem in 1000 ccm nur 12.96 g NaHCO_3 enthalten waren, enthielten nach 10 Minuten langer Einwirkung 9.95 g Magnesiumkarbonat gelöst; auch hier war das Filtrat völlig frei von Calcium und verhielt sich auch sonst genau so, wie die bei Benutzung der Kaliverbindung erhaltene Lösungsflüssigkeit. Nach 24 Stunden wurden aus 25 ccm Filtrat $0.0625 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten $\approx 0.189 \text{ MgCO}_3$ pro 100 ccm Flüssigkeit, und nach 14 Tage langem Stehen ergaben 25 ccm Filtrat $0.0575 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.174 \text{ MgCO}_3$ pro 100 ccm Flüssigkeit.

Konzentration der benutzten Alkalibikarbonatlösung, sowie wohl auch Druckverhältnisse beeinflussen den Grad der Löslichkeit des Magnesiumkarbonates in diesen, was ja natürlich erscheint, sobald man den chemischen Verlauf bei diesen Vorgängen theoretisch erwägt.

Es bildet sich in dem vorliegenden Falle weder eine Verbindung $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3$, noch eine solche von $\text{KHCO}_3 + \text{MgCO}_3$ im strengeren Sinne des Wortes, sondern der chemische Vorgang vollzieht sich in der Weise, daß sich hier eine Doppelverbindung von Alkali und Magnesium als Sesquikarbonate bildet, welche Verbindung sich dann allmählich unter Abscheidung von Magnesium-

karbonat zersetzt. Dabei wird Kohlensäure frei, welche aber von dem Alkalisesquikarbonat in Lösung direkt wieder gebunden wird, wodurch sich Alkalibikarbonatlösung — hier gewissermaßen die Extraktionslauge des Magnesiumkarbonates — also immer wieder regeneriert und die Herstellungskosten des Präparates dadurch sehr ermäßigt.

Die Rückbildung von Alkalibikarbonat kann durch weitere Lösungsversuche unter Benützung der nach Auskrystallisation des Magnesiumkarbonates und Filtration gewonnenen Flüssigkeit bewiesen werden: 50 ccm der bei oben angegebenen Versuchen restierenden Flüssigkeit, welche nach meiner Anschauung die Kaliumverbindung als Bikarbonat und zwar in ursprünglicher Stärke enthalten mußte, ergab nach Zusatz von Magnesiumkarbonat, in äquimolekularen Verhältnissen aus 15 ccm 16.80%iger MgSO_4 - und 16 ccm 14.84%iger Na_2CO_3 -Lösung getrennt für sich frisch gefällt, nach 15minutenlanger Einwirkung ein Filtrat, welches in 5 ccm: 0.1019 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ergab, bezügl. in den 50 ccm: 1.23 Magnesiumkarbonat gelöst enthielt.

50 ccm der anderen Flüssigkeit, welche die Natriumverbindung in verdünnterer Lösung enthielt, ergab nach Zusatz von Magnesiumkarbonat, frisch gefällt in äquimolekularen Verhältnissen aus 8 ccm 16.80%iger MgSO_4 - und 8 ccm 14.84%iger Na_2CO_3 -Lösung, nach 15 minutenlanger Einwirkung in 5 ccm Filtrat: 0.0737 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, was 0.736 Magnesiumkarbonat in der zur Anwendung gelangten 50 ccm Lösung entspricht.

Der neutrale Charakter des sich ausscheidenden Magnesiumkarbonates wird bedingt durch die Gegenwart von freier Kohlensäure, bezügl. die der doppeltkohlensauren Alkalilösung. Der Prozeß dürfte demnach nach folgender Gleichung verlaufen:



und umgekehrt, wobei die Salze in wasserfreiem Zustande angenommen sind.

Würde sich hingegen eine Doppelverbindung von Alkalikarbonat mit Magnesiumkarbonat gebildet haben, so müßte in der Lösung der Verbindung, zumal im konzentrierten Zustande, Magnesiumsulfatlösung eine Abscheidung von Karbonat ergeben; dies ist jedoch nicht der Fall, denn es läßt sich eine Lösung von Magnesiumsulfat ohne auch nur die geringste Trübung zu erzeugen in beliebiger Menge zusetzen; sobald man aber der Lösung absichtlich eine geringe Menge Alkalikarbonatlösung zufügt, tritt bei Magnesiumsulfatzusatz

die Abscheidung basischen Magnesiumkarbonates ein. Andererseits müßte die nach Auskrystallisation des Magnesiumkarbonates restierende Flüssigkeit, welche, wie ich oben gezeigt habe, immer noch eine geringe Menge Magnesiumkarbonat gelöst enthält, beim Erhitzen eine bleibende Abscheidung liefern. Jedoch auch dies tritt nicht ein, wohl entsteht beim Erhitzen ein Niederschlag, dieser löst sich aber unter der Einwirkung des im Überschusse vorhandenen Alkalibikarbonates wieder zu Sesquikarbonat auf und gerade die Massenwirkung des gelösten Alkalibikarbonates dürfte der Grund sein, daß nicht absolut sämtliche gelöste Menge Magnesiumkarbonat auszukrystallisieren vermag. Auch wäre wohl anzunehmen, daß sich eine Doppelverbindung von Alkalikarbonat und Magnesiumkarbonat aus ihren Komponenten sofort bilden müsse, wenn man diese in statu nascendi aufeinander einwirken läßt. Es entsteht ja allerdings auch hier eine geringe Löslichkeit des Magnesiumkarbonates und man kann hier mit Recht von einer Doppelverbindung beider Körper sprechen, indessen ist in diesem Falle die Menge des in Lösung tretenden Magnesiumkarbonates eine sehr geringe.

50 ccm einer 24.87%igen K_2CO_3 -Lösung	löste z. B.:	0.2350 $MgCO_3$
25 „ „ 24.87%igen „	+ 25 ccm H_2O verdünnt:	0.1058 $MgCO_3$
10 „ „ 24.87%igen „	+ 40 ccm H_2O „	: 0.0705 „
und		

50 ccm einer 5.30%igen Na_2CO_3 -Lösung	vermochte zu lösen:	0.0881 $MgCO_3$
25 „ „ 5.30%igen „	+ 25 ccm H_2O verdünnt:	0.0529 $MgCO_3$
10 „ „ 5.30%igen „	+ 40 ccm H_2O „	: 0.0353 „

Wie oben schon erwähnt, läßt sich nun die Menge des durch Alkalibikarbonat unter Bildung von Sesquikarbonatdoppelverbindung gelösten Magnesiumkarbonates nicht durch eng begrenzte Zahlenverhältnisse angeben, da der Grad der Löslichkeit durch Konzentration der angewandten Alkalibikarbonatlösung wie durch Druckverhältnisse veränderlich wird und es erscheint auch die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates — bezüglich der Doppelverbindung — durch die Mengenzufuhr des frisch gefällten Karbonates beeinflusst zu sein, so daß eine Massenwirkung des Alkalibikarbonates eintreten wird. In einem Falle gelang es mir durch successiven Zusatz von aus Magnesiumsulfat- und Natriumkarbonatlösung in äquimolekularen Verhältnissen frisch gefällten Magnesiumkarbonates mit 5.63 $KHCO_3$, 5.63 $MgCO_3$ in Lösung zu erhalten, das Volumen der Flüssigkeit betrug sodann 2 l. In einem anderen Falle löste sich mit Hilfe derselben Menge $KHCO_3$ bei sofortigem Zusatz von mehr Magnesiumkarbonat, 7.05 des letzteren; hier betrug das Volumen

der Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ l. Besonders in dem letzteren Falle war nicht sämtliches gelöstes Magnesiumkarbonat in Form von Sesquikarbonat vorhanden, sondern es hatte sich vielmehr eine geringe Menge als doppeltkohlensaure Magnesia gelöst, indem die Abscheidung des Magnesiumkarbonates aus Magnesiumsulfat durch Alkalikarbonat je nach Konzentration und Temperatur der angewandten Lösungen basischer ausfällt und dadurch die freiwerdende Menge Kohlensäure einen Teil des Magnesiumkarbonates schon von Anfang an in Lösung führt. Wendet man aber zu den Versuchen ausgewaschenes Magnesiumkarbonat an, so können sich auch hier weder konstante, noch der Berechnung gleichkommende Zahlen ergeben, da das Karbonat in diesem Falle ein mehr basischeres ist, als das in äquimolekularen Verhältnissen gefällte und nicht ausgewaschene Karbonat und sich hier zunächst das Magnesiumhydroxyd mit Alkalibikarbonat zu Alkalikarbonat und Magnesiumkarbonat umsetzt und sodann letzteres mitsamt der übrigen Menge Magnesiumkarbonat mit dem noch vorhandenen Bikarbonat des Alkali in Wirkung tritt. —

Die leichte Zersetzungsfähigkeit der Doppelverbindung beider Sesquikarbonate in neutrales Magnesiumkarbonat und Rückbildung von Alkalibikarbonat begründet sich durch die Unbeständigkeit aller kohlensauren Verbindungen des Magnesiums, welche mehr Kohlensäure enthalten, als zur Bildung von Monokarbonat entspricht, indem sich Magnesiumsesquikarbonat und ebenso schnell Magnesiumbikarbonat in Magnesiumkarbonat und freie Kohlensäure dissoziieren. Nur wenn grössere Mengen völlig freier Kohlensäure vorhanden sind, vermag die doppeltkohlensaure Verbindung des Magnesiums längere Zeit beständig zu bleiben und ist die Menge der freien Kohlensäure eine ziemlich große, so kann man in diesem Falle von der Gegenwart eines Sesquikarbonates natürlich nicht sprechen; überwiegt aber die vorhandene freie Kohlensäure nur um ein geringes diejenige Menge Kohlensäure, welche zur Bildung von Bikarbonat der Berechnung nach entspricht, so beginnt schon sofort eine Dissoziation in Sesquikarbonat bezüglich Karbonat und freie Kohlensäure einzutreten und ich möchte behaupten, daß es eine Existenz eines Magnesiumbikarbonates ohne Gegenwart freier Kohlensäure, also die eines idealen $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CO}_2$ oder $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ überhaupt nicht giebt. Ich bin zu diesen Schlüssen auf Grund eingehenderer Untersuchungen gelegentlich meiner in dieser Arbeit schon öfters citierten Studie über die Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern gelangt und verweise daher auch hier auf das

meine obige Behauptung beweisende analytische Material an jener Stelle.¹

Ganz im Gegensatz zu der Unbeständigkeit des Magnesiumbikarbonates und -sesquikarbonates steht nun die Beständigkeit des Magnesiummonokarbonates, welche ich an den nach meinem Verfahren hergestellten Präparaten gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens derselben beim Aussetzen der Luft, der wasserentziehenden Einwirkung von Schwefelsäure und beim gleichmäßigen Erhitzen konstatieren konnte und die hier Interesse erregenden Resultate dieser Untersuchungen sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Bei diesen Versuchen wurde das Präparat in genau gewogenen flachen Platinschalen, so wie solche zur Weinanalyse üblich sind, in möglichst gleichmäßiger Ausbreitung der Luft ausgesetzt.

Das mit Kaliumbikarbonat dargestellte, aus größeren Kryställchen bestehende Präparat erlitt Verlustprocente:

Unter Anwendung von	Nach 15 St. langem Liegen im Schwefelsäure-Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur	Sodann im möglichst gleichmäßig erwärmten Luftbade					
		3 1/2 Stund. bei 65° C.	70° C.	je 2 Stunden bei 100° C.	125° C.	150° C.	3 St. bei 170° C.
0.3497 Substanz	8.86	9.38	—	24.79	32.43	—	39.61
0.4839 „	8.74	9.12	—	23.62	30.67	—	39.26
0.4120 „ (in grob gepulv. Zustand.)	8.71	—	10.10	27.52	—	36.96	39.37

Das mit Hilfe von Natriumbikarbonat dargestellte Präparat, aus kleineren Krystallen bestehend, ergab Verlustprocente:

Unter Anwendung von	Nach 16 Stunden langem Liegen im Schwefelsäure-Exsikkator bei gewöhl. Temperatur	Sodann im möglichst gleichmäßig erwärmten Luftbade			
		3 Stunden bei 60° C.	je 2 1/2 Stunden bei 100° C.	bei 150° C.	bei 170° C.
0.2250 Sustanz	8.51	9.60	28.04	36.76	—
0.2516 „	8.22	9.34	27.19	36.45	39.86

¹ *Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.*, Jahrg. 1. Heft 5 u. f. Dr. E. WOLFFS Verlag, München.

Analyse des 4 Wochen lang trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Präparates.

Zur Anwendung gelangte hier das mit Hilfe von Kaliumbikarbonat dargestellte Präparat, größerer krystallinischer Struktur.

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.12045 Substanz = 0.0974 $Mg_2P_2O_7$ = 29.14% MgO.

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3183 Substanz = 0.0943 Rückstand = 29.63% MgO und 70.37% $H_2O + CO_2$

0.2036 „ = 0.0600 „ = 29.47% „ „ 70.53% „ „

CO_2 :

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2378 Substanz = 0.0761 Verlust = 32.00% CO_2

0.4585 „ = 0.1491 „ = 32.52% „

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel

$2MgCO_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$:

H_2O : 37.41, 37.57%

CO_2 : 33.29, 33.45%,

und unter Zugrundlage der Formel $MgCO_3 + 3H_2O$:

H_2O : 38.57, 38.73%

CO_2 : 31.17, 31.33%.

Analyse der der wasserentziehenden Einwirkung von Schwefelsäure im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Präparate.

Unter Anwendung von Kaliumbikarbonat hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat erlitt Verlustprozent:

Unter Anwendung von	Nach			
	5 Stunden	17 Stunden	21 Stunden	38 Stunden
1.1535 Substanz	8.21	8.25	8.26	8.26
1.0227 „	8.09	8.11	8.18	8.20

MgO und $H_2O + CO_2$:

0.1520 Substanz = 0.1238 $Mg_2P_2O_7$ = 29.34% MgO.

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.36225 Substanz = 0.1074 Rückstand = 29.65% MgO und 70.35% $H_2O + CO_2$

0.2727 „ = 0.08125 „ = 29.83 „ „ „ 70.17 „ „

CO_2 :

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.3796 Substanz = 0.1223 Verlust = 32.24 % CO_2 .

Durch Berechnung ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel: $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

H_2O : 37.39, 37.21 %

CO_2 : 33.27, 33.09 %

und unter Zugrundlage der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$:

H_2O : 38.55, 38.37 %

CO_2 : 31.15, 30.97 %

Unter Anwendung von Natriumbikarbonat hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat ergab Verlustprozent:

Unter Anwendung von	nach		
	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen
1.0989 Substanz	8.12	8.14	8.14
1.7677 „	8.34	8.36	8.36

MgO und $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

0.0963 Substanz = 0.0780 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 29.19 % MgO

0.1427 „ = 0.1161 „ = 29.59 % „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3862 Substanz = 0.1133 Rückstand = 29.34 % MgO und 70.66 % $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

0.3446 „ = 0.1018 „ = 29.40 % „ „ 70.60 % „

CO_2 :

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2807 Substanz = 0.0915 Verlust = 32.59 % CO_2

0.1862 „ = 0.0620 „ = 33.24 % „

Durch Berechnung ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel: $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

H_2O : 37.70, 37.64 %

CO_2 : 33.58, 33.52 %

und unter Zugrundlage der Formel: $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$:

H_2O : 38.86, 38.80 %

CO_2 : 31.46, 31.40 %

Die drei Analysenresultate ergeben, daß das der trocknen Luft ausgesetzte Präparat die gleiche Zusammensetzung wie die der wasserentziehenden Wirkung von Schwefelsäure im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht ausgesetzten Salze zeigt. Die analytischen

Zahlen lassen auf die Verbindung $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ schließen, könnten aber auch als die der Zusammensetzung $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ angenommen werden. Im ersteren Falle hat die ehemalige Verbindung $4\text{MgCO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ glatt 4 bzw. 2 Moleküle H_2O -Verlust ergeben, im letzteren Falle sind 3 Moleküle H_2O ausgetreten, so daß sich die Verbindung in $4\text{MgCO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ bzw. $1\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt hat.

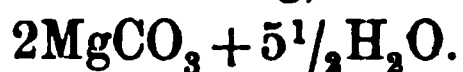
Die Formel $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ergibt
nach der Berechnung:

MgO: 29.96 %
CO₂: 32.96 „
H₂O: 37.08 „

Die Verbindung $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
berechnet sich zu:

MgO: 29.0 %
CO₂: 31.8 „
H₂O: 39.2 „

Nimmt man von meinen oben angegebenen Analysenresultaten je das Mittel, so entsprechen die hierbei resultierenden Zahlen mehr zu Gunsten der ersteren Verbindung, also der von



Analyse der im Luftbade längere Zeit auf 170° C.
erhitzten Präparate.

Unter Anwendung von Kaliumkarbonat hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat erlitt Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach Erhitzen im möglichst gleichmäßig erwärmten Luft- bade bei konstant 170° C. während		
	4½ Stunden	9½ Stunden	12 Stunden
1.0758 Substanz	40.84	41.37	41.37
1.0923 „	40.89	41.17	41.20

MgO und H₂O + CO₂:

0.08455 Substanz = 0.1075 Mg₃P₂O₇ = 45.81 % MgO
0.0923 „ = 0.1166 „ = 45.52 „ „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3226 Substanz = 0.1489 Rückstand = 46.19 % MgO und 53.82 % H₂O + CO₂
0.1789 „ = 0.0820 „ = 45.84 „ „ „ 54.16 „ „
CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.1570 Substanz = 0.0794 Verlust = 50.57 % CO₂
0.1433 „ = 0.0737 „ = 51.43 „ „

Es war hierbei lediglich von Wichtigkeit zu konstatieren, ob beim Erhitzen des Salzes bei so hoher Temperatur eine Basizität

esselben eintritt; dies ist nun, wie die analytischen Zahlen ergeben, nicht der Fall, da die gefundene Kohlensäuremengen im Verhältnisse zum vorhandenen Magnesiumoxydgehalt stehen. Es ist möglich — die erhaltenen Zahlen deuten hin und wieder darauf hin —, daß hier kein absolut gleichmäßiger Austritt von Wasser eingetreten ist, d. h. keine absolut gleichmäßige Erhitzung des Präparates stattfand; immerhin aber bewegen sich die Differenzen in so kleinen Zwischenräumen, daß die angegebenen analytischen Zahlen wohl geeignet sind, die Neutralität des erhitzten Präparates außer Zweifel zu setzen. Auch dieses erhitzte Präparat besitzt krystallinische Struktur. Versucht man die Zusammensetzung des Präparates durch eine Formel auszudrücken, so dürfte die Verbindung $\text{MgCO}_3 + \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$ (96.58% MgCO_3) oder $\text{MgCO}_3 + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (95.40% MgCO_3), und zwar erstere mit größerer Wahrscheinlichkeit, vorliegen.

Das unter Anwendung von Natriumbikarbonat dargestellte Magnesiumkarbonat ergab Verlustprocente:

Unter Anwendung von	Nach Erhitzen im möglichst gleichmäßig erwärmt. Luftbade bei nahezu 170° C. (Temperatur leider etwas schwankend) während		
	8 Stunden	13 Stunden	16 Stunden
1.5144 Substanz	38.76	39.11	39.25
1.9194 „	39.71	40.08	40.11

MgO und $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

0.0950 Substanz = 0.1178 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ = 44.68 % MgO

0.1142 „ = 0.1411 „ = 44.52 „ „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.2595 Substanz = 0.1149 Rückstand = 44.28 % MgO und 55.72 % $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

0.1916 „ = 0.0856 „ = 44.68 „ „ „ 55.32 „ „

CO_2 :

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.1508 Substanz = 0.0735 Verlust = 48.74 % CO_2

0.2001 „ = 0.0971 „ = 48.53 „ „

0.2110 „ = 0.1032 „ = 48.91 „ „

Das Präparat hat offenbar etwas weniger H_2O -Verlust erlitten, als das aus der Kaliverbindung hergestellte, auf 170° erhitzte Präparat. Es dürfte dies in dem Umstande liegen, daß die Temperatur durch Zwischenfälle nicht beständig auf 170° erhalten werden konnte. Auch dieses Präparat hat beim Erhitzen die krystallinische Struktur beibehalten. Die gefundenen Mengen Magnesiumoxyd:

44.52—44.68 % entsprechen 48.95—49.06 % Kohlensäure, was den durch die Analyse ermittelten Mengen annähernd gleichkommt, weshalb also auch hier die Neutralität des Präparates mit Bestimmtheit angenommen werden darf.

Es ergibt sich von selbst, daß auch sämtliche andere bis zu 170° C. erhitzten Präparate neutrale Beschaffenheit zeigen werden und sich somit das krystallisierte Magnesiumkarbonat bis zu einem gewissen Grade calcinieren läßt. Ich glaube bestimmt, daß sich das Salz auch völlig vom Krystallwassergehalt befreien lassen kann, ohne daß eine Basizität desselben eintritt, dadurch nämlich, daß das Präparat in geeigneter Weise im Kohlensäurestrom erhitzt wird.

Ich habe nun außer der Doppelverbindung von Magnesium- und Alkalisesquikarbonat auch noch solche mit den Chloriden, Sulfaten und Nitraten der Alkalien beobachtet und zum Teil quantitativ festgestellt. Das Magnesiumkarbonat scheidet sich nach wochenlangem Stehen aus den meisten dieser Verbindungen krystallinisch aus; die Quantität der in Lösung getretenen Menge Magnesiumkarbonat ist bei diesen Verbindungen indessen äußerst gering, so daß von einer Verwendung dieser Doppelverbindungen für die Praxis behufs Herstellung krystallinischen Magnesiumkarbonates natürlich absolut keine Rede sein kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischer Verbindungen, von HARRY C. JONES (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 623—656).

In der in *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 110 und 529 angegebenen Verbesserung liefert die Methode der Gefrierpunktserniedrigung selbst für sehr verdünnte wässrige Lösungen ein genaues Maß der Dissoziation. Auffallenderweise geben organische Verbindungen ohne elektrolytische Dissoziation in sehr verdünnten Lösungen eine Molekularerniedrigung, welche die Konstante für Wasser weit übertrifft. Mit steigender Konzentration sinkt die Molekularerniedrigung auf ein Minimum, um von da ab entweder konstant zu bleiben, oder wieder zu wachsen, wie bei Rohrzucker und bei Glukose. *Hofmann.*

Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2766—2771.)

I. Gefrierpunkte. Zahlreiche Gefrierpunktsbestimmungen von Chlorcalciumlösungen verschiedenster Konzentration. *Morahl.*

Über das Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdate, von G. MOELLER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 555—563.)

Nach der Gefrierpunktmethode ergeben sich Werte, welche für die Formeln $S_2O_8(NH_4)_2$ resp. $S_2O_8K_2$ und $Mo_2O_8K_2$ resp. $Mo_2O_8(NH_4)_2$ sprechen. Übrigens ist G. BREDIG für das Kaliumpersulfat schon früher zu dem gleichen Resultate gelangt (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 230.). Auch R. LÖWENHERZ gelangte durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens zu der Formel $K_2S_2O_8$. Vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 81. R. *Hofmann.*

Über das Molekulargewicht des Mercuronitrates nach kryoskopischer Bestimmung, von F. CANZONERI. (*Gazz. chim.* [1893] 11, 432.)

Verfasser kommt zu dem Schlusse, daß die Formel $O_2NHg-HgNO_3$ anzunehmen sei. *Sertorius.*

Die Dichte gesättigter Dämpfe in ihrer Beziehung zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel, von F. M. RAOULT. (*Compt. rend.* 117, 833—837.)

Ein historisch-zusammenfassender Artikel.

Über die Berechnung der spezifischen Wärme der Gase bei höherer Temperatur, von G. STIMPFL. (*Dingl. Pol. Journ.* 74 [1893], 213—216, 235—238.)

Über Lösungen von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über einen Einfluß der Zeit auf deren Konstitution, von F. KOHLRAUSCH. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 773—791.)

Das Salz Na_2SiO_3 leitet in verdünnter Lösung besser als alle anderen untersuchten Salze äquivalenter Konzentration, was durch einen erheblichen Zerfall in Alkali und Kieselsäure zu erklären ist; in konzentrierter Lösung gehört es zu den schlechtest leitenden Salzen. Das Silikat $Na_2O, 3.4SiO_2$

leitet in sehr großer Verdünnung gut, bei starker Konzentration sehr wenig. Als kieselensäurereichste Verbindung scheint in Lösung zu existieren $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Überschüssige Kieselsäure bleibt unverbunden. *Hofmann.*

Die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissoziation in Lösungen, von MEJER WILDERMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2881—2897.)

II. Gefrierpunkte. Weitere Entwicklung der früher (*Diese Zeitschr.* 5, 309 R.) aufgestellten Theorie.

Über die Dissoziationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 742—750.)

Gesetze und Natur der Kohäsion, Teil II, von REGINALD A. FESSENDEN. (*Chem. News* 68, 204—207.)

Über graphochemisches Rechnen, VI.: Das graphochemische System der Oxyde und Oxydkombinationen, von E. NICKEL. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 663—669.)

Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase, von G. BAKKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 670—678.) *Hofmann.*

Über die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten, von B. MOORE. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 545—554.)

Zur Kenntnis der Löslichkeit von Mischkrystallen, von A. FOCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 657—662.)

Über das Brechungsvermögen des Phosphors. III. Brechungsvermögen einiger organischer Verbindungen des Phosphors, von FILIPPO ZECCHINI. (*Atti della R. Accad. Dei Lincei* [1893] 7, 193.) *Sertorius.*

Über die Berechnung der optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen aus denjenigen der gemischten reinen Substanzen, von F. POCKEL. (*Jahrb. Mineral. Beibl.* 8, 117—179.) *E. Weinschenk.*

Über die Krystallformen optisch einachsiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen, von H. TRAUBE. I. und II. Mitteilung. (*Jahrb. Mineral. Beibl.* 8, 269—274 und 510—522.)

Über die Krystallform einiger weinsaurer Salze, von H. TRAUBE. I. und II. Mitteilung. (*Jahrb. Mineral. Beibl.* 8, 499—509 und 523—534.) *E. Weinschenk.*

Anorganische Chemie.

Zur Frage über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen, von EM. SCHÖNE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 3011—3027.)

Polemik gegen L. ILOSVAY DE N. ILOVA; SCHÖNE hält das von letzterem bestrittene Vorkommen von atmosphärischem Wasserstoffsuperoxyd aufrecht. *Moravt.*

Über die Darstellung von Kohlenstoff unter hohem Druck, von HENRI MOISSAN. (*Bull. soc. chim.* [1894] [3] 11, 6—13.) Vgl. *Diese Zeitschr.* 3, 475. Ref.

Im Kohlenstaub eingeschlossene Gase, von P. PHILLIPS BEDSON. (*Chem. News* 68, 187—188.)

Die Gase, welche eine Kohlenstaubprobe bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum abgab (30°, 50°, 60°, 80° und 100°), wurden quantitativ untersucht:

sie enthielten CO_2 , O, CO, Olefine (C_nH_{2n}), Paraffine ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) und Stickstoff. Der Gehalt an Sauerstoff sank, der an Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen stieg mit der benutzten Temperatur; die Kohlenwasserstoffe besaßen nahezu die Durchschnittszusammensetzung des Propan C_3H_8 . Einige Kohlenarten selbst zeigten ganz ähnliche Erscheinungen, während andere nur CO_2 , O und N lieferten. Der Gehalt an leichtentzündlichen Kohlenwasserstoffen bildet einen der Faktoren für die Entzündlichkeit des Kohlenstaubes. *Moraht.*

Über ein neues Kohlenstoffsulfid, von BÉLA VON LENGYEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2960—2968.)

Das elektrische Bogenlicht erzeugt in einer luftfreien, lebhaft bewegten Atmosphäre von trockenem Schwefelkohlenstoff neben einem schwarzen Körper eine tiefrote Flüssigkeit von Tricarboniumdisulfid, C_3S_2 , das durch Kupferspäne vom gebildeten Schwefel und durch einen ganz trockenen Luftstrom von unzersetztem CS_2 befreit werden kann. Über den zur Darstellung erforderlichen Apparat vergl. Figur im Original. Das Trikarboniumdisulfid ist eine tiefrote, flüchtige, heftig zu Thränen reizende, scheinbar ungiftige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.27389, welche sich beim Erwärmen rasch, beim Stehen langsam zu einer schwarzen harten Masse von gleicher Zusammensetzung polymerisiert. Es sinkt in Wasser unter, löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme zu CO_2 und SO_2 , und giebt mit KOH und NaOH dunkle, fast schwarze Lösungen, aus denen verdünnte Säuren schwarze Niederschläge abscheiden. Die schwarze Modifikation zersetzt sich beim Erwärmen zu Schwefel und einem schwefelhaltigen entzündlichen Gas, das nicht CS_2 ist. Das Trikarboniumdisulfid addiert in Chloroformlösung 6 Atome Br oder Cl, nicht J, unter Bildung gelber Niederschläge von $\text{C}_3\text{S}_2\text{Br}_6$, bzw. $\text{C}_3\text{S}_2\text{Cl}_6$. *Moraht.*

Die Metallderivate des Acetylens, von E. KEISER. (*Amer. Chem. Journ.* [1893] 15, 535—546.)

Verfasser untersucht die Einwirkungen des Acetylens auf wässrige und alkalische Quecksilberlösungen, die sehr verschiedenartig verlaufen. Beim Einleiten des Gases in alkalische Quecksilberlösungen, z. B. in eine alkalische Lösung von Quecksilberjodid-Jodkalium, wird ein weißer flockiger Niederschlag erhalten, der wie das Kupfer- und Silbersalz des Acetylens, sehr explosiv ist, mit Salzsäure Acetylen entwickelt und die Zusammensetzung C_2Hg besitzt. Der beim Einleiten in wässrige Sublimatlösung erhaltene Körper ist dagegen nicht explosiv, entwickelt mit Säuren kein Acetylen, enthält Chlor und hat die Zusammensetzung $\text{C}_2(\text{HgCl})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Der Wasserstoff des Acetylens ist durch die einwertige Gruppe HgCl vertreten. *Rosenheim.*

Über die Darstellung von metallischem Lithium, von GUNTZ. (*Compt. rend.* 117, 732—733.)

Die Ausbeute an metallischem Lithium ist bei der Elektrolyse von Chlorkalium um so höher, je niedriger die Temperatur dabei gehalten wird. Man mischt deshalb das Salz mit der gleichen Menge Chlorkalium, wodurch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 600° auf etwa 450° erreicht wird. Das Gemisch (200—300 g) wird in einem Porzellangefäß über dem Brenner geschmolzen. Die positive Elektrode besteht aus einem Kohlenstäbchen, die negative aus einem Eisendraht, welcher in der Achse einer Glasröhre von 20 mm Durchmesser angebracht ist. Strom: 20 Volt und 10 Amp. Das so dargestellt

Lithium enthält 1—2% Kalium. Die bei weitem schlechtere Ausbeute, welche die Elektrolyse von reinem Chlorlithium liefert, wird darauf zurückgeführt, daß sich bei der höheren Schmelztemperatur dieses Salzes ein schlechter leitendes Subchlorid Li_2Cl am negativen Pole bildet, welches durch Diffusion in der geschmolzenen Masse an den positiven Pol gelangt, wo es sich unter Lichterscheinung wieder in LiCl verwandelt. Bei niedrigerer Temperatur findet dieser Kreislaufprozeß nicht statt.

Rich. Jos. Meyer.

Über Fluorlithium, von C. POULENC. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] 11, 15—17.)

Amorphes wasserfreies Fluorlithium, welches man durch die Einwirkung gasförmiger Flußsäure auf Lithiumchlorid oder -oxyd erhält, wird in krystallisiertem Zustande gewonnen, wenn man es mit einem Gemisch von saurem Fluorkalium und Chlorkalium schmilzt und dann langsam erkalten läßt. Hierbei entstehen perlmutterglänzende Flitter und reguläre Oktaëder. Die erstere Form bildet sich allein, wenn nur Fluorkalium, die letztere, wenn nur Chlorkalium als Schmelzmittel verwendet wird. LiF ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Hierin sowohl, wie in seiner im Vergleich zum Kalium- und Natriumfluorid geringeren Flüchtigkeit, besonders auch in der oktaëdrischen Form, in der es aus Alkalichloriden auskrystallisiert, bildet das Fluorlithium den Übergang zwischen den Alkali- und Erd-Fluoriden.

Rich. Jos. Meyer.

Zur Berichtigung, von VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 3100.)

In der Abhandlung von V. MEYER und RIDDLE „über die Schmelzpunkte anorganischer Salze“ (*Diese Zeitschr.* 5, 489. R.) soll es für den Schmelzpunkt des Glaubersalzes 899° anstatt 843° heißen.

Morav.

Über Magnesiumnitrid, von M. A. SMITS. (*Rec. trav. chim.* 12, 198—202.)

Das zuerst von BRIEGLEB und GEUTHER durch Überleiten von trockenem NH_3 über erhitztes Magnesiumpulver dargestellte Magnesiumnitrid entspricht der Formel Mg_3N_2 .

Hofmann.

Vergleichende Chemie, von EMERSON REYNALDS. (*Nat. Rundsch.* [1893] 8, 609—614.)

Rede, gehalten zur Eröffnung der chemischen Sektion der British Association zu Nottingham. Dieselbe enthält sehr interessante Vergleiche zwischen Silicium- und Kohlenstoffverbindungen und weist im Anschlusse hieran auf eine neue Bildungstheorie der natürlichen Silikate hin. Näheres im Original einzusehen.

Rosenheim.

Über die Darstellung wasserfreier, krystallisierter Metallsilikate, von

HERMANN TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2735—2736.)

Das durch Zusatz einer möglichst alkalifreien Wasserglaslösung zu Zinksulfat erhaltene amorphe Zinksilikat wurde nach dem Trocknen mit dem 8fachen Gewicht geschmolzener Borsäure im Platintiegel etwa 10 Tage lang der höchsten Temperatur des Porzellanofens ausgesetzt. Es blieb nach dem Auslaugen mit Wasser ein weißes säureunlösliches Krystallpulver zurück, dessen Analyse die Formel ZnSiO_3 ergab. Es bildet kleine Prismen des rhombischen Systems, ist also ein Zinkpyroxen, isomorph mit dem natürlichen Enstatit MgSiO_3 .

Morav.

Die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure, von GEORGE WATSON. (*Chem. News* 68, 199—200.)

Die Versuche ergaben: Orthophosphorsäure wird unter 230 — 235°C . nicht völlig in Pyrophosphorsäure verwandelt. Bei 255 — 260° dagegen ist die Umwandlung in die Pyrosäure, welche bei derselben Temperatur flüchtig ist, vollständig. Demnach sind die Temperaturen der völligen Bildung der Pyrosäure

der Flüchtigkeit derselben identisch; analog verhält sich Orthoborsäure. Bildung von Metaphosphorsäure beginnt bei etwa 290—300°C. *Moraht.*

Kenntnis der Wismutsalze, von B. FISCHER und B. GRÜTZNER, I. Mitteilung. (*Arch. Pharm.* 231, 680—686.)

Krystallisiertes basisches Wismutsalicylat von der Formel $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ t man durch Erhitzen von in der Kälte mit NH_3 aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in Essig-gefälltem Wismuthydroxyd (1 Molekül) mit 1 Molekül Salicylsäure in riger Suspension. In entsprechender Weise wird Wismutsubgallat von Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2$ als schwefelgelbes von Nitrat und anderen Ver-nigungen freies Pulver erhalten, welches in Natronlauge ohne Rückstand h ist. *Hofmann.*

das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrophosphat, von TH. SALZER. (*Arch. Pharm.* 231, 663—667.)

Nach GIRARD (*Compt. rend.* 56, und GMELIN-KRAUTS Handbuch I, Seite 132) en Schwefelblumen auf eine wässrige Lösung von pyrophosphorsaurem on beim Kochen ein unter Bildung von Orthophosphorsäure und unter-efeligsurem Salz. Diese Angabe ist unrichtig. Der Schwefel entzieht bei höherer Temperatur dem neutralen pyrophosphorsauren Natron uhter irkung des Wassers einen Teil des Alkalis unter Bildung von Thiosulfat, h ohne Umwandlung der Pyrophosphorsäure. In entsprechender Weise Brom. *Hofmann.*

schwarze (blaue) Modifikation des Schwefels, von F. KNAPP. (*Naturw. Rundsch.* [1893] 8, 301—304.)

Wirkung des Quecksilberchlorürs auf Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak, von U. ANTONY und G. TURI. (*Gazz. chim.* [1893] 9, 231.)

Nach PESCI (*Gazz. chim.* [1891] 12, 569) entsteht bei Behandlung von ksilberchlorür mit Ammoniak nicht $\text{NH}_2(\text{Hg}_2)\text{Cl}$, wie gewöhnlich ange-en wird, sondern die Verbindung $\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ und Hg_2 . Wird eine ung von Quecksilberchlorür und Silberchlorid mit Ammoniak behandelt, ht nicht alles Chlorsilber in Lösung, unter Umständen sogar keine Spur 1. Verfasser untersuchten dieses Verhalten und gingen dabei von der achtung PESCI'S aus, indem sie annahmen, daß das freie Quecksilber aus Silberchlorid metallisches Silber frei mache. Versuche in dieser Richtung tigten ihre Annahme. Werden AgCl und HgCl auf einem Filter mit NH_3 adelt, so beträgt der durch Bildung von metallischem Silber entstehende ist nicht über 1.6%. Bleiben dagegen die beiden Chloride sehr lange im akt mit NH_3 , so wird, wenn AgCl in geringem Überschuß vorhanden ist, freie Hg zur Reduktion von AgCl zu Ag verbraucht, so daß zuletzt die arze Verbindung metallisches Ag statt Hg enthält, nach der Gleichung $\text{Cl} + 4\text{AgCl} + 8\text{NH}_3 = [2(\text{NHg}_2\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}) + 4\text{Ag}] + 4\text{NH}_4\text{Cl}$, und der Verlust % der angewandten Menge AgCl beträgt. Das Vorhandensein von freiem ieß sich durch Erhitzen der Verbindung sicher nachweisen. *Sertorius.*

die Beständigkeit und die Aufbewahrung von verdünnten Sublimat-lösungen, von LÉO VIGNON. (*Compt. rend.* 117, 793—795.)

$\frac{1}{1000}$ -Sublimatlösungen zersetzen sich in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt am, in offenen Gefäßen sehr schnell. Die Färbung der Lösungen mit sin oder Indigocarmin ist geeignet, die Bildung von Oxychlorid zu ver-

zögern; durch Zusatz von Salzsäure oder Alkalichlorid erlangen Sublimatlösungen große Haltbarkeit. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Beständigkeit der Sublimatlösung 1:1000 an der Luft, von M. TANRET. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 63—64.)

Krystallisiertes Merkurojodid auf nassem Wege erhalten, von M. FRANÇOIS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 67—70.)

Man erhitzt 50 g HgJ_2 mit 100 g Anilin und 200 g Alkohol bis zur Lösung; nach dem Filtrieren läßt man mehrere Tage auskrystallisieren. Zum Filtrate vom ausgeschiedenen $\text{J}_2\text{N}_2\text{HgH}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ fügt man 350 g Äther. Nach 8 Tagen setzen sich gelbe Blättchen von HgJ_2 ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht, dann mit siedendem Alkohol und Äther reinigt. *Hofmann.*

Über die Sublimation von rotem und gelbem Quecksilberjodid, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 117, 827—828 und *Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 70—71.)

Beim Sublimieren des roten Quecksilberjodids erhält man bekanntlich die gelbe Modifikation, welche sich jedoch in Berührung mit den geringsten Spuren von Krystallen der roten Form unter Wärmeentbindung in diese zurückverwandelt. Wird ein Gemisch beider Jodide zwischen zwei Glasplatten vorsichtig sublimiert, so erhält man als Sublimat wiederum beide Modifikationen. Die Annahme zweier isomerer Dampfformen des Quecksilberjodids auf Grund dieses Versuches weist BERTHELOT jedoch zurück, da bei demselben zweifellos etwas feiner Staub des roten Jodids von der unteren auf die obere Platte mitgerissen werde, wodurch eine partielle Umwandlung des gelben Jodids bewirkt werden müsse. Im gasförmigen Zustande scheine thatsächlich nur die gelbe Modifikation zu existieren. *Rich. Jos. Meyer.*

Einwirkung einiger Metalle auf die sauren Lösungen ihrer Chloride, von A. DITTE und R. METZNER. (*Compt. rend.* 117, 691—694.)

Wird ein Zinnstab in eine mit Wasser überschichtete, salzsaure Zinnchlorürlösung getaucht, so bilden sich in der Nähe der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten sehr bald Zinnkrystalle. Diese Erscheinung beruht auf einer Elektrolyse, deren Mechanismus eingehend diskutiert wird. Analog verhält sich Cadmium in Berührung mit einer Lösung von Cadmiumchlorid, während Zink sich abweichend verhält. *Rich. Jos. Meyer.*

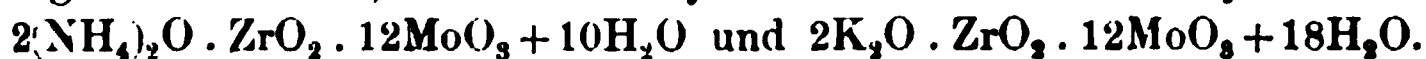
Über die komplexen Säuren, welche die Molybdänsäure mit Titan- und Zirkonsäure bildet, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 117, 788—790.)

Fügt man Kieselfluorwasserstoffsäure zu einer heißen Lösung von Ammoniummolybdat, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erkalten, falls die Lösung konzentriert ist, einen krystallinischen Niederschlag von Silikomolybdänsaurem Ammonium $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + \text{aq.}$ ab, welches schon von PARMENTIER (*Compt. rend.* 112, 1234) auf anderem Wege erhalten wurde. Aus verdünnten Lösungen fällt Salzsäure sofort dasselbe Salz. Zu gleicher Zeit entsteht Ammoniumfluoxymolybdat, welches aus dem Filtrate krystallisiert erhalten werden kann. Nach analoger Darstellungsweise wurden Titan- und Zirkonmolybdate erhalten, indem die Kieselfluorwasserstoffsäure durch Ammoniumfluotitanat oder -zirkonat ersetzt wurde.

Ammoniumtitanmolybdat $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in kleinen gelben, optisch aktiven Oktaedern, welche in Wasser und Säuren löslich, in Ammonsalzen dagegen unlöslich sind.

Kaliumtitanmolybdat $2K_2O \cdot TiO_2 \cdot 12MoO_3 + 16H_2O$ durch Zufügen von KCl zur Lösung des Ammoniumsalzes erhalten, bildet gelbe Prismen.

Eine freie Titanmolybdänsäure $TiO_2 \cdot 12MoO_3 + 22H_2O$ wurde durch Zersetzung des Quecksilberoxydulsalzes mittels Salzsäure, oder durch Ausfälln einer angesäuerten Lösung des Ammoniumsalzes mit Äther in schönen gelben Prismen erhalten. Ganz dieselben Eigenschaften wie die Titanmolybde zeigten die beiden, sehr schön krystallisierenden Zirkonmolybdate:



Rich. Jos. Meyer.

nele Darstellung von Chrom- und Mangan bei hoher Temperatur,

VON HENRI MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] 11, 13—15.)

Manganoxydul wird mit Kohle gemischt und im elektrischen Flammenbogen (Amp. 60 Volt) erhitzt. Die Reduktion ist in 5—6 Minuten vollendet und ergibt 1—120 g Mangankarbür von einer je nach der angewandten Menge des Kohlenstoffs wechselnden Zusammensetzung. Die Zersetzbarkeit durch Luftfeuchtigkeit wächst mit zunehmendem C-Gehalt. Chromoxyd wird durch Kohle bei Belastung eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt in 8—10 Minuten reduziert. Hinterbleibt ein glänzendes geschmolzenes Chromkarbür mit wechselndem C-Gehalt, aus welchem sich durch wiederholtes Erhitzen mit Chromoxyd leicht kleine Mengen reinen metallischen Chroms erhalten lassen. Aus Chromeisen wird auf die angegebene Weise eine vollkommene homogene Legierung von Chrom und Eisen gewonnen, aus der man durch Schmelzen mit Salpeter leicht Alkalichromat herstellen kann.

Rich. Jos. Meyer.

er das Mangansulfür, von M. ANTONY und P. DONNINI. (*Gazz. chim.* 23, 6, 560.)

Das durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium aus ammoniakalischen Lösungen von Manganoxydulammoniumsalzen gefällte fleischrote Mangankarbür geht unter bestimmten Bedingungen leicht in einen grünen Körper über, dessen chemische Natur noch nicht genügend untersucht war. Die von ANTONY und DONNINI erhaltenen Resultate sind folgende:

1) Es besteht kein chemischer Unterschied zwischen dem fleischroten und dem grünen Mangansulfür. — 2) Beide Sulfide sind deutlich krystallinisch, konnte die Krystallform nicht festgestellt werden. — 3) Das fleischrote Sulfid verwandelt sich beim Erhitzen auf 300—320° direkt in die grüne Modification. — 4) Beim Erhitzen verliert weder das fleischrote noch das grüne Sulfid Schwefel, letzteres auch dann nicht, wenn die Temperatur die zu seiner Zersetzung nötige Wärme übersteigt. — 5) Nur hinsichtlich des spezifischen Gewichtes zeigt sich ein Unterschied insofern als nach den Bestimmungen der Verfasser die grüne Modifikation schwerer ist als die fleischrote. *Sertorius.*

-Eisen, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 68, 200—201.)

Dasselbe entsteht durch Reduktion des getrockneten, aus Ferrochlorid mit Natrium gefällten Ferroborsäure in Graphittiegeln mit der entsprechenden Menge Bor. Es enthält 4—5% Bor, besitzt einen Bruch wie metallisches Mangan, zerbricht wie Glas, löst sich schwer in Säuren und hat nahezu den gleichen Schmelzpunkt wie Gusseisen. Ferner entsteht es durch Reduktion von Ferrikarbonat mit Kohlenoxyd und Borsäure mit Holzkohle. Es erteilt auch großen Eisenmengen, nur wenige Zehntel Prozente Bor enthalten, fast den gleichen Bruch, den reines Eisen selbst besitzt.

Morah.

Über die durch fortgesetzte Deformation in der Kälte im Eisen stattfindenden Veränderungen, von G. CHARPY. (*Compt. rend.* 117, 850—853.)

Die α -Modifikation des schmiedbaren Eisens geht nach OSMOND bei der Härtung des Stahles, d. h. bei hohem Erhitzen und nachfolgender schneller Abkühlung, oder auch durch eine gewaltsame Zerrung in die β -Modifikation über. Eine graphische Darstellung des letzteren Vorganges bietet ausgezeichnete Anhaltspunkte dafür, daß man es bei den beobachteten Veränderungen tatsächlich mit dem Übergange einer wohlcharakterisierten Modifikation in eine andere allotrope zu thun hat. Es zeigt sich nämlich bei der Konstruktion der Kurve, welche die durch Streckung erzeugte lineare Ausdehnung eines Eisenstabes als Funktion der hierfür aufgewendeten Arbeitsleistung darstellt, daß die der α -Modifikation entsprechende Kurve bei einer bestimmten Zugkraft mit einem Knick in die der β -Modifikation, welche ohne Knick verläuft, übergeht. Eine identische, geknickte Kurve erhält man auch, wenn man den Übergang des gelben Quecksilberjodides in das rote durch Druck graphisch darstellt. Wie hier, so prägen sich auch bei dem Übergange von α - in β -Eisen die plötzlich modifizierten physikalischen Eigenschaften in der graphischen Darstellung deutlich aus. Nach dieser Richtung wurden die Veränderungen, welche die magnetischen Eigenschaften verschiedener Eisen- und Stahlsorten bei der Zerrung erleiden, eingehend geprüft. Es zeigte sich, daß dieselben, bevor die kritische Zuggrenze erreicht war, erheblich schwankten, nach Überschreitung derselben aber unveränderlich konstant blieben, woraus man wohl auf die Bildung einer selbständigen neuen Modifikation schließen darf. Die graphische Darstellung kann daher als ein schätzenswertes Hilfsmittel für die Erkennung und das Studium dieser interessanten Verhältnisse gelten.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Oxydation von Kalium-Kobalto-Cyanid, von THOMAS MOORE (*Chem. News* 68, 295—296.)

Eine Mischung von Natronlauge, Cyankalium und Kobaltlösung absorbierte weit mehr Sauerstoff, als der Formel $2K_4Co(CN)_6 + 2H_2O + O = K_6Co_2(CN)_{12} + 2KOH + H_2O$ entspricht. Die entstandene tief rotbraune Lösung entwickelte beim Kochen Sauerstoff unter Bildung von $K_6Co_2(CN)_{12}$. Daraus schließt MOORE auf die Existenz von höher als dreiwertig oxydierten Kobaltverbindungen, die er zu isolieren hofft.

Morahl.

Über die Einwirkung reduzierender Agentien auf Nickelo-Kalium-Cyanid, von THOMAS MOORE. (*Chem. News* 68, 295.)

Die von PAPASOGLI angegebene Nickelreaktion, daß ein Zinkstreifen eine Chlorammon und Ammoniak enthaltende Nickelcyankaliumlösung rot färbt, wurde näher untersucht. Als Reduktionsmittel eigneten sich besonders eine Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge und am besten Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre. Die erhaltene tiefrote Lösung zeigt folgende Reaktionen: mit $AgNO_3$ schwarzer Niederschlag von metallischem Silber; mit $HgCl_2$ grauer Niederschlag; mit $(CH_3COO)_2Pb$ schwarzer in Kalilauge und Essigsäure unlöslicher, beim Trocknen zu PbO zersetzlicher Niederschlag; mit $Bi(NO_3)_3$ schwarzer Niederschlag; mit As_2O_3 tiefbrauner Niederschlag; mit $AuCl_3$ langsame Reduktion. Die rote Lösung absorbiert energisch Sauerstoff und wird durch Oxydationsmittel ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , etc.) entfärbt. Beim Ansäuern liefert sie einen orangegelben, auch beim Trocknen in Wasserstoff zersetzlichen

Niederschlag, der wahrscheinlich ein Gemenge von Nickelo-Oxyd und -Cyanid

Zur Ermittlung seiner Oxydationsstufe wurde die Silbermenge bestimmt, er aus ammoniakalischer Silberlösung abschied, und im Filtrat das Nickel bestimmt. Ferner wurde die rote Lösung bis zur Entfärbung in einer Zelle mit Sauerstoff geschüttelt, das absorbierte Gasvolum gemessen, und in

Flüssigkeit das Nickel ermittelt. Wahrscheinlich liegt eine Verbindung der Formel $Ni_3X'_2$ vor, doch sind die Analysen nicht entscheidend wegen mancher Schwierigkeiten, die später zu überwinden der Autor hofft. *Moraht.*

Beobachtungen über die höheren Oxyde des Nickels, von E. D. CAMPBELL und P. F. TROWBRIDGE. (*Journ. Amer. Chem. Soc. Anal. appl. Chem.* [1893] 7, 301—307.)

Verfasser suchen die Streitfrage über die Existenz der höheren Oxyde des Nickels zu lösen, indem sie titrierte Nickelsulfatlösung unter den verschiedenen Versuchsbedingungen mit Brom und Sodalösung ausfällen, die gut ausgeschiedenen Niederschläge mit Jodwasserstoffsäure reduzieren und das ausgeschiedene Jod titrieren. Die erhaltenen Resultate stimmen annähernd auf eine Reihe höherer Oxyde Ni_4O_8 , $Ni_{12}O_{19}$, Ni_5O_8 , Ni_3O_8 bringen aber keine endgültige Entscheidung der Frage. *Rosenheim.*

Darstellung von Kupro-Oxyd, von EDWARD J. RUSSEL. (*Chem. News* 68, 308.)

Folgende Darstellungsweise von Kupferoxydul ist sehr bequem: man löst Kupfervitriol und überschüssiges Chlornatrium zu einer mäßig konzentrierten Lösung, leitet SO_2 ein, wobei das gebildete $CuCl$ im Chlornatrium gelöst bleibt, jagt die schweflige Säure durch Erwärmen und fällt aus der farblosen klaren Lösung das Cu_2O durch festes Na_2CO_3 . *Moraht.*

Aluminiumbronze, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 68, 273.)

Durch Schmelzen von Kupfer mit 5—10% borhaltigem Aluminium, das chemisch dargestellt wird, erhält man eine nicht spröde Bronze, die sich durch leichte Schmelzbarkeit und Gießfähigkeit auszeichnet, und dadurch manche der in der Industrie erschwerende Eigenschaften der reinen Aluminiumbronze nicht besitzt. *Moraht.*

Analytische und Angewandte Chemie.

Die Fehlerquelle beim Einengen über Schwefelsäure, von GEORGE STILLINGFLEET JOHNSON. (*Chem. News* 68, 211—213.)

Verf. fand in einer Reihe von Versuchen, bei welchen Kaliumpermanganat über Schwefelsäure im Vakuum eingetrocknet wurde, daß dabei infolge des Verdampfens des gewöhnlichen Talges eine geringe Reduktion eintrat; diese läßt sich vermeiden durch Zusatz von CrO_3 zur Schwefelsäure, oder durch Ersatz des Talges durch eine nicht flüchtige Substanz. Versuche, bei denen reines Kalium oder die flüssige Legierung von Natrium und Kalium monatelang im Vakuum über Schwefelsäure stand, ergaben, daß letztere bei gewöhnlicher Temperatur auch im Vakuum ganz unflüchtig ist, daß sie aber bei Gegenwart reduzierender Dämpfe einen schädlichen Einfluß haben kann. *Moraht.*

Reaktion um die Anwesenheit freien Schwefels zu erkennen, von JOSÉ CARAVES GIL. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1894] 33, 54—55.)

Freier Schwefel, sowie Polysulfide geben beim Zusatze zu siedendem 50%igen Alkohol, der vorher zum Austreiben der Luft einige Zeit erhitzt ist, eine

nach und nach von himmelblau bis ins grünblaue übergehende Farbenreaktion. Dieselbe wird durch alle oxydierenden Einflüsse zerstört, hält sich jedoch oder tritt beim Erwärmen wieder ein, sowie dieselben ferngehalten werden. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0.00043 g Schwefelleber färben 50 ccm Alkohol ganz deutlich.

Rosenheim.

Eine verbesserte Methode zur qualitativen Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Cadmium, Wismut, Arsen, Antimon und Zinn, von A. R. CUSCHMAN. (*Journ. anal. and appl. Chem.* [1893] 7, 330—331.)

Einwirkung von Platin auf Eisenlösungen, von R. W. MACHON. (*Amer. Chem. Journ.* [1893] 15, 578—582.)

Beim Aufschließen von Eisenerzen im Platintiegel geht leicht etwas Platin mit in Lösung, das bei der Filtration des Eisens mit Zinnchlorür, wie Verf. nachweist, zu bedeutenden Fehlern führt. Es empfiehlt sich daher, das Eisen in solchen Fällen mit Ammoniak zu fällen, dann wieder in Salzsäure zu lösen und die platinfreie Lösung zu titrieren.

Rosenheim.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, von P. JANNASCH und J. LESINSKY. VIII. Mitteilung: Die Trennung des Wismuts vom Kupfer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2908—2912.)

Man löst je ca. 0.3 g Bi und Cu in 5 ccm konz. HNO_3 , verdünnt mit 50 ccm H_2O und füllt das Bi mit einer Mischung von 50 ccm 3% igem H_2O_2 und 15 ccm konz. NH_3 . Nach kurzem Stehen wird mit 100 ccm H_2O verdünnt: das Auswaschen geschieht zunächst mit einer Mischung von 2 Vol. H_2O_2 , 1 Vol. konz. NH_3 und 8 Vol. H_2O , dann mit warmem NH_3 (1:8) und zuletzt mit heißem H_2O . Der getrocknete Niederschlag mit Filter wird im Pt-Tiegel verascht, mit möglichst wenig HNO_3 aufgenommen, auf dem Wasserbade getrocknet und unter allmählicher Temperatursteigerung vorsichtig geglüht. Bei Anwendung von käuflichem H_2O_2 enthält der Niederschlag SiO_2 und Ba-Salze, die vor dem Eintrocknen des Nitrates abzufiltrieren sind. — Das Kupfer wird aus dem eingeeengten Filtrat nach dem Ansäuern mit 15 ccm konz. H_2SO_4 , Erwärmen bis zur Verjagung aller HNO_3 und Verdünnen auf wenigstens 350 ccm durch H_2S gefällt, gewaschen, im Porzellantiegel verascht, mit einem Glasstäbchen zerdrückt, im O-strome geglüht und als Oxyd gewogen. — Nachträgliches Erwärmen beschleunigt das Abfiltrieren des kalt gefällten Wismuthyperoxydes; enthält dasselbe noch Spuren von Kupfer, so ist ein nochmaliges Lösen und Fällen nötig, wodurch es ganz kupferfrei wird. Bei Gegenwart von 2–3 g Hydroxylaminchlorid wird die gelbliche Wismutfällung weiß und krystallin und ist dann noch leichter filtrierbar. Doch hält sie hartnäckig etwas Kupfer fest, so daß ein Wiederlösen und -Fällen nötig ist, wodurch alles Kupfer getrennt wird. Die Methode ist der Fällung des Wismuts mit überschüssigem NH_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ vorzuziehen.

Moravt.

Nochmals über die Anwendung des Weinstein für die Stellung der Normallaugen von A. BORNTAEGER (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 54—55).

Verfasser hält trotz der Einwendungen PARSONS (*Diese Zeitschr.* 3, 391) und SALZERS (*Diese Zeitschr.* 5, 404) den Weinstein für die beste Ursubstanz für Normallaugen.

Rosenheim.

Notiz über die Indikatoren für die Titration mit Normal-Sulfidlösungen,
von P. WILLIAMS. (*Chem. News* 68, 236.)

Außer einer alkalischen Bleiacetatlösung läßt sich zur Titration von Sulfiden tropprussidnatrium, für das eine bequemere Darstellung angegeben wird, als Indikator verwenden. Mit letzterem lassen sich noch 0.0000982 g Na_2S , mit ersterer 0.0000245 g Na_2S in 1 ccm Wasser nachweisen. *Moraht.*

Darstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung, von MAX GRÖGER.
(*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 13.)

40 g reines Kaliumpermanganat in 1 l heißem Wasser gelöst, werden mit 10 g Jodkalium versetzt, die Lösung auf dem Wasserbade 20—30 Minuten erhitzt und das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und bis auf 50 ccm eingeeengt. Die auskrystallisierenden körnigen Krystalle werden wiederholt mit starkem Alkohol gewaschen. *Rosenheim.*

Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor, von M. GRÖGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 52—54.)

Man löst eine gewogene Probe, welche die Kalium- oder Natriumverbindungen der Halogene enthält, zu einem bestimmten Volumen auf, erhitzt hierin einen gemessenen Teil, der höchstens 50 mg Jod enthält, auf dem Wasserbade und setzt so lange eine Permanganatlösung hinzu, bis die über dem sich abscheidenden Manganitniederschlage stehende Flüssigkeit dauernd gerötet bleibt. Der Überschuss von Permanganat wird mit Alkohol fortgenommen und der Niederschlag abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat enthält nunmehr Jodat neben unverändertem Chlorid und Bromid. Es wird mit 0.5 g Kaliumiodid versetzt, mit Salzsäure angesäuert und das in der Lösung ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. — Eine Modifikation dieses Verfahrens ist notwendig, sowie die Halogenverbindungen des Ammoniums anwesend sind, da die störende Einwirkung etwa hierbei entstehender salpetriger Säure zu verhindern, kocht Verf. die Lösung der Salze vor Zusatz des Permanganats mit einem geringen Überschuss von Ätzkali. — Die Methode wurde mit Erfolg zur Gehaltsbestimmung des käuflichen Jodes verwendet. *Rosenheim.*

Vertrag zur quantitativen Bestimmung des Cyanwasserstoffes, von GEORG GREGOR. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1894] 33, 30—45.)

Verf. prüft die gebräuchlichsten Methoden zur Blausäurebestimmung in organischen Wässern, und findet, daß neben der gewichtsanalytischen Bestimmung als Cyansilber die VOLHARDSche Modifikation der Titration die genauesten Resultate ergibt. *Rosenheim.*

Neue Methode zur Bestimmung der Blausäure und des Kirschchlorbeerwassers, von M. G. DENIGÈS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29 10—15.)

Man titriert nach der LIEBIGschen Methode, jedoch unter Zusatz von Jodkalium und Ammoniak. Der geringste Überschuss von AgNO_3 läßt sich auf dieser Weise schärfer erkennen als auf anderem Wege. Auch wird der störende Einfluss, den Konzentrationsunterschiede und Beimengungen ausüben, wesentlich vermindert. *Hofmann.*

Photometrische Bestimmung des Bleis, von A. P. LAURIE. (*Chem. News* 68, 211.)

Bleilösungen, welche etwas Chlornatrium enthalten, werden mit Normal-Lithiumdichromat titriert; als Indikator dient Silbernitrat. Sobald ein Tropfen Chromat im Überschuss hinzugefügt ist, ruft ein Tropfen der Flüssigkeit nicht

mehr einen weissen, sondern einen gelben Niederschlag in einem Tropfen Silbernitrat hervor (Tüpfelanalyse). Die Lösung muß möglichst neutral sein und darf keine größeren Mengen anderer Salze enthalten; ein Zusatz von Natriumacetat ist nötig. Moraht.

Volumetrische Bestimmung des Bleis, von M. P. BAYRAC. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 28, 500—507.)

Dieselbe gründet sich auf die Reaktion: $2\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = (\text{PO}_4)_3\text{Pb}_2 + 4\text{NO}_2\text{Na} + 2\text{NO}_3\text{H}$. Die Einwirkung der Salpetersäure wird durch Natriumacetat aufgehoben. Der absichtlich angewendete Überschufs von Na_2HPO_4 wird mit Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert, wobei das Ende der Reaktion durch Tüpfeln mit Jodkalium erkannt wird. Hofmann.

Über eine einfache Regeneration der Molybdänsäure bei der Phosphorsäurebestimmung, von H. BORNTÄGER. (*Deutsch. Chem. Ztg.* [1894] 9, 10.)

Die Anwendung der Elektrolyse für qualitative Analyse, von CHARLES A. KOHN. (*Chem. News* 68, 188—190.)

Zum Nachweis von Sb, Hg, Pb, Cu und Cd empfiehlt es sich, diese Metalle vorerst elektrolytisch niederzuschlagen; nach dem Auflösen ist dann die Probe auf Sb und Cu $1\frac{1}{2}$ mal, die auf Pb und Hg mindestens 10 mal so genau wie die gewöhnliche. Auch lassen sich diese metallischen Gifte nach dem Fällen durch Elektrolyse aus Urin deutlich nachweisen, wenn sie auch nur in geringen Mengen vorhanden waren. Moraht.

Zur Trennung des Bleis von Kupfer durch Elektrolyse, von H. NISSENSON. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 646.)

Verfasser hat im Gegensatz zu den Angaben RÜDORFFS (*Diese Zeitschr.* 5, 318 Ref.) bei der elektrolytischen Trennung des Bleis von Kupfer stets gute Resultate erzielt. Rosenheim.

Über ein neues Modell eines elektrischen Ofens mit strahlender Wärme und beweglichen Elektroden, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 117, 679—682.)

Zur Bestimmung des Stickstoffes im Leuchtgase, von L. LANGE. (*Journ. f. Gasbel. u. Wasserver.* [1893] 36, 493—494.)

Notiz über die Bestimmung der Salpetersäure, mit Hilfe des Nitrometers, von EMILE HENRY. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 11 [1894], 24—27.)

Es wird eine Modifikation des zur Salpetersäurebestimmung in festen Substanzen angewandten Nitrometers gegeben. Kugel, Hahn und Trichter, welcher mit eingeschliffenem Stopfen versehen ist, bestehen aus einem Stück. Die Substanz wird im Trichter in der Schwefelsäure gelöst und die Lösung dann in die Kugel eingeführt. Rich. Jos. Meyer.

Ein verbessertes Ureometer, von J. I. D. HINDS. (*Chem. News* 68, 214.)
Vergl. Figur im Original.

Ein automatischer Extraktor, von W. D. HORNE. (*Chem. News* 68, 250.)
Vergl. Figur im Original.

Einfacher Extraktionsapparat für analytische Arbeiten, von W. BÜTTNER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 634—635.)

Ein neuer Apparat für Sublimation, von G. ODDO. (*Gazz. chim.* [1893] 10, 313.)
Verfasser empfiehlt einen Apparat, der jedenfalls den Vorzug größter Einfachheit besitzt und sich in jedem Laboratorium zusammenstellen läßt, da er nur aus einigen Bechergläsern und Asbestplatten besteht. Sertorius.

tomatische Bürette, von M. GUICHARD. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 11 [1894], 4—5.)

r weiteren Kenntnis des chemischen Verhaltens des Glases, von F. FOERSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2915—2922.)

Acht der besten Glassorten des Handels werden auf ihr Verhalten gegen Säuren, gegen Kohlensäure (Verwitterung an feuchter Luft), sowie gegen Wasser geprüft und miteinander verglichen. *Moraht.*

ch einige Beobachtungen über Glas und Wasser, von F. KOHLRAUSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2998—3003.)

Analyse von Glassubstanz, die in kaltem Wasser gelöst ist, Prüfung neuer verschiedener Glassätze, sowie Beobachtungen über die elektrische Isolation verschiedener Glassorten bei verschiedenen feuchter Luft. *Moraht.*

e Anwendung von Natriumsuperoxyd für die Wasseranalyse, von S. RIDEAL und H. J. BULT. (*Chem. News* 68, 190—191.)

Die im Wasser enthaltene organische Substanz wird durch Na_2O_2 nur teilweise oxydiert, während der übrige Teil organischer Substanz erst durch Kalium und Permanganat oxydierbar ist. *Moraht.*

merkungen über die Verteilung von Säuren und Basen in Lösungen, die Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten, sowie über die Zusammensetzung der Mineralwässer, von C. H. BOTHAMLEY. (*Journ. of anal. and appl. Chem.* [1893] 7, 322—325.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 102.

Rosenheim.

ne Fortschritte in der Agrikultur-Chemie. (*Chem. News* 68, 228 bis 229, 240.)

Es wird auf die langjährigen agrikulturchemischen Arbeiten von GEORGES LEFEBVRE aufmerksam gemacht und einzelne abweichende Ansichten ausgesprochen. *Moraht.*

r Brennstoffbestimmung, von FERD. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 677—679.)

rfahren der Goldextraktion durch Cyankalium, von CH. BUTTERS und J. EDW. CLENNELL. (*Mon. scient.* [1894] [4] 8, 55—60.)

Eine Beschreibung des in den Golddistrikten Südafrikas angewandten Verfahrens. (Übersetzung aus *Eng. and Min. Journ.*) *Rich. Jos. Meyer.*

hmelzverfahren zur Extraktion von Silber und Gold aus ihren Mineralien, von H. F. COLLINS. (*Mon. scient.* [1894] [4] 8, 54.)

Referat über die in den *Proc. of the Inst. of Civ. Eng.* 112, Teil II, erschienene Originalarbeit.

traktion silberhaltiger Aufbereitungsabgänge mittels des Russelprozesses zu Sala in Schweden, von J. ASBECK. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1894] 53, 13—15.)

rarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände durch chlorierende Röstung, von W. STAHL (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1894] 53, 1—4.)

e Verbindungsform des in abgerösteten Zinkblenden verbliebenen Schwefels, von E. JENSCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 50—52.)

er das Bessemern des Nickelsteines, von VOGT. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1893] 41, 641—62.)

Über die Bestimmung der Manganoxys durch Wasserstoffsperoxyd,
von HARRY-C. JONES. (*Compt. rend.* 117, 781—783.)

Verfasser weist darauf hin, daß die von CARNOT befürwortete Methode (*Diese Zeitschr.* 5, 100 und 6, 81, Ref. und *Bull. soc. chim.* [3] 9, 812—819); die höheren Manganoxys mittels Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure zu zersetzen und den frei werdenden Sauerstoff zu messen, von ihm herrühre. Vergl. *Amer. Chem. Journ.* [1890] 279. *Rich. Jos. Meyer.*

Eisenlegierungen und Manganstahl, von KNOERTZER. (*Bull. Soc. Chim.* [1893] [3] 9, 936—941.)

Ein Referat über einen von HADFIELD vor dem Kongress der Hütten-Ingenieure zu Chicago gehaltenen Vortrag, welcher sich vornehmlich gegen OSMONDS bekannte Theorie wendet, daß die Eigenschaften des Stahles nach dem Härten durch eine nicht magnetische, allotrope Modifikation des Eisens, die sogenannte β -Modifikation bedingt werden, und daß der Kohlenstoff dabei nur eine gewissermaßen sekundäre und indirekte Rolle spielt.

Rich. Jos. Meyer.

Eine neue Methode zur schnellen Bestimmung von Schwefel im Stahl, Roheisen etc., von H. A. HOPPER. (*Chem. News* 68, 191.)

Man treibt den Schwefel durch verdünnte Salzsäure als Schwefelwasserstoff aus, absorbiert letzteren in Natronlauge und titriert mit einer Normal-Bleinitratlösung, bis kein weiterer Niederschlag entsteht. *Moraht.*

Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl, von RICHARD LORENZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 636—637.)

Erwiderung auf den Vorschlag, welchen L. L. DE KONINCK zu der Kohlenstoffbestimmungsmethode des Verf. (*Diese Zeitschr.* 5, 320—321) machte, zur Verbrennung des Stahles kupferoxydhaltigen Borax zu verwenden. Verf. hat Versuche mit Borax allein gemacht; doch verläuft die Reaktion dann relativ langsam und das Porzellanschiffchen wird stark angegriffen. Dieselben Nachteile treten bei Anwendung von Phosphorsalz auf.

Die Behauptung des Verf., daß beim Verbrennen des Stahles im Chlorstrom durch Bildung flüchtiger Kohlenstoffchloride Verluste entstünden, ist neuerdings durch eine Beobachtung HAEUSSERMANN'S (*Diese Zeitschr.* 5, 318) gestützt, der angiebt, daß bei der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Natronhydrat die Kohlenelektrode infolge Bildung flüchtiger Kohlenstoffchloride angegriffen werde. *Rosenheim.*

Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes, von A. LEDERBUR. (*Verh. Verein z. Beförd. Gewerbeff.* [1893] 280—318.)

Zur Lösung der vom Verein zur Beförd. d. Gewerbeff. ausgeschriebenen Preisaufgabe untersucht Verf. folgende Bestimmungsmethoden des Kohlenstoffes: 1) Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom. 2) Auflösen in Chromschwefelsäure ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (JÜPTNER-GMELIN'S Verfahren). 3) Auflösen in Chromschwefelsäure mit Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (SÄNSTRÖM'S Verfahren); a. Verbrennung mit Kupferoxyd; b. Verbrennung im Platinrohr. 4) Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. 5) Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat und Verbrennung der Kohlenwasserstoffe; a. in Kupferoxyd; b. im Platinrohr. 6) Zerlegung des

Eisens durch Kupferammoniumchloridlösung nach M. CREATH. 7) Zerlegung des Eisens durch Chlor, Verbrennung des Rückstandes durch Chromschwefelsäure.

Von diesen gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden des Gesamtkohlenstoffgehaltes erwiesen sich No. 1, 2 und 4 als vollständig unzureichend. Das Verfahren No. 6 zeigte trotz ziemlich gut stimmender Resultate eine Reihe von Unzuträglichkeiten. Das Verfahren No. 3 ergab für die meisten Eisensorten — Verf. hat die Methoden an zwei Roheisen und drei Stahlarten geprüft — gute Resultate. Das Verfahren empfiehlt sich für Eisensorten, die in Schwefelsäure leicht löslich sind, und zwar ist bei kohlenstoffreichem Eisen die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe durch Kupferoxyd, bei kohlenstoffarmen Arten die durch ein Platinrohr vorzuziehen. Das Kupfersulfatverfahren No. 5 ergibt gute Resultate bei allen graphitarmlen Eisensorten, während bei graphitreichen Arten ein Teil derselben durch Umhüllung mit Kupfer der Einwirkung entzogen wird. Das Chlorverfahren gab zwar gute Resultate; doch waren dieselben nicht so befriedigend, als nach den bisherigen Versuchen erwartet werden durfte. Kleine Teilchen Kohle scheinen durch das sich verflüchtigende Eisenchlorid mitgerissen zu werden. (Vergl. hierzu LORENZ, *Diese Zeitschr.* 5, 320.)

Versuche über die beste Methode der Abscheidung von Graphit ergaben, daß sich folgendes Verfahren empfiehlt. Abscheidung durch längeres, ca. 2 $\frac{1}{2}$, stündiges Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure, Auswaschen des Graphites mit Kalilauge, Alkohol und Äther und Verbrennung mit Chromsäure.

Endlich prüfte Verf. die kolorimetrische Kohlenstoffprobe nach EGGERTZ, und fand sie als ausreichend für Betriebsproben in Eisenhüttenwerken.

Rosenheim.

Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrensweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Gesamtkohlenstoffes,
von GÖTTIG. (*Verh. Verein z. Beförd. Gewerbebl.* [1893] 321—380.)

Der Verf. der zweiten Preisarbeit kommt zu ganz ähnlichen Resultaten, wie sie von LEDEBUR erhalten wurden. (Vergl. voriges Referat.) 1) Die Methoden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes durch Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom nach dem Prinzip der organ. Elementaranalyse sind weder für graues Roheisen, noch für graphitreiche Eisensorten anwendbar, da sie viel Zeit und Kosten verursachen, das Ende der Reaktion nicht gut sichtbar ist und meist zu niedrige Resultate erhalten werden. 2) Bei allen Eisenarten läßt sich der Gesamtkohlenstoffgehalt durch direkte Oxydation des Eisens ohne vorherige Abscheidung des Kohlenstoffes mittels Chromsäure und Schwefelsäure bestimmen (Methoden von GMELIN, JÜPTNER, RÜRUP, WIBORGH); doch muß zur Vermeidung der Entwicklung freier Kohlenwasserstoffe stets ein Überschufs von Chromsäure angewendet werden. Aus demselben Grunde empfiehlt es sich, eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd und eine mit Chlorecalcium gefüllte Trockenröhre einzuschalten. 3) Bei den Methoden, bei welchen das Eisen vor der Oxydation des Kohlenstoffes durch Kupfersalze abgeschieden wird, ist eine Trennung des Kupfers von der ausgeschiedenen Kohle unnötig, wenn die Oxydation mittels Schwefelsäure und Chromsäure bewirkt wird, da dann nur Spuren von schwerflüchtiger Säure entweichen und die Fehlerquellen mit der Zahl der Operationen wachsen. Wird dagegen im Sauerstoffstrome verbrannt, so erhält man bei Gegenwart des Kupfers zu niedrige Werte. Hiernach macht Verf. folgende Vorschläge:

I. Gesamtkohlenstoff in graphithaltigen Eisenarten. Schnell und sicher läßt sich der Kohlenstoff durch direkte Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure unter Benutzung einer vorgelegten Oxydationsröhre, einer Trocknröhre und Kühlvorrichtung bestimmen, wenn die Menge der angewendeten Chromsäure die des Eisens um das 12- bis 15fache übertrifft. Für grobkörnige Arten ist das etwas modifizierte WEYLSche Verfahren anwendbar (Auflösung des Eisens in verdünnter Salzsäure unter Anwendung eines schwachen elektrischen Stromes und spätere Oxydation des Kohlenstoffes). Auszuschließen sind alle Verbrennungsarten nach dem Prinzip der organ. Elementaranalyse, die WÖHLERSche Chlormethode und alle diejenigen Verfahren, bei denen der Kohlenstoff durch Salzlösung oder anderweitig abgeschieden wird, um dann verbrannt zu werden, weil der freigemachte Graphit ebenso schwer verbrennt, wie in Verbindung mit Eisen.

II. Vorschläge für graphitfreie Eisenarten. 1) Bei Ausführung einer Reihe gleichzeitig auszuführenden Proben ist das WÖHLERSche Chlorverfahren, das gestattet, 8—10 Proben auf einmal zu behandeln, gut anwendbar. 2) Für manganreiche Sorten ist die direkte Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure vorzuziehen. 3) Für grobkörnige Arten ist das WEYLSche Verfahren (vergl. oben) anzuwenden.

III. Bestimmung des graphitischen Kohlenstoffes. 1) Längeres Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure macht späteres Auswaschen des Rückstandes mit Kalilauge, Wasser, Alkohol und Äther unnötig. 2) Bei Anwendung von Salpetersäure erhält man niedrigere Resultate, als bei Salzsäure, beruhend auf der größeren Auflösungskraft der Salpetersäure und geringer Oxydation des Graphites. 3) Trotzdem ist Salpetersäure vorzuziehen, da sie schneller einen von nicht graphitischer Kohle freien Rückstand liefert. *Rosenheim.*

Vergleichender Bericht über eine Experimentaluntersuchung zum Zweck der Prüfung der gebräuchlichsten Verfahrensweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes und Beschreibung einer infolge dieser Arbeit ermittelten neuen exakten Methode, von WALTHER HEMPEL. (*Verh. Verein z. Beförd. Gewerbeß.* [1893] 460—483.)

Verf. findet bei Prüfung der gebräuchlichsten Methoden, daß folgende die besten Resultate ergeben. 1) Lösung des Eisens in Kupferchloridammonium (BERZELIUS, PEARSE, GREATH, ULLGREEN); doch muß hierbei mit größter Genauigkeit gearbeitet werden, falls nicht zu niedrige Resultate erhalten werden sollen. 2) Lösung des Eisens im galvanischen Strom (WEYL). Nur anwendbar bei größeren Stücken des Materiales. Die Auflösung nimmt 24 Stunden in Anspruch und ist mit Feil- und Drehspähnen nicht gut durchführbar. 3) Verflüchtigung des Eisens mit Chlor (BERZELIUS, WÖHLER). Es muß bei vollständigem Ausschluss von Wasser und Sauerstoff gearbeitet werden.

Bei Behandlung des Eisens mit Chromsäure und Schwefelsäure entstehen Kohlenwasserstoffe. Diese Fehlerquelle wird nach Versuchen des Verf. durch Zusatz von Quecksilber vermieden. Hierauf begründet er eine neue Methode der Kohlenstoffbestimmung, die außerordentlich genaue Resultate ergeben soll. Etwa 0.5 g Eisen werden bei Gegenwart von ca. 2.3 g Quecksilber in einer Mischung von Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser in luftverdünntem

Raume unter Erwärmung gelöst und aus dem dabei entstehenden Gemische von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure die letztere gasvolumetrisch bestimmt. Der vom Verf. zu diesem Zwecke angegebene Apparat besteht in der Hauptsache aus der schon früher beschriebenen „Gasbürette mit Temperatur- und Barometerkorrektion“ (vergl. HEMPEL, *Gasanalytische Methoden*, 2. Aufl., Seite 29) und einem daran angebrachten Auflösungskolben. Bezüglich der Handhabung desselben, die aus der Abbildung leicht verständlich wird, muß auf die Originalmitteilung verwiesen werden.

Für gewisse Eisenarten, welche sich schlecht in Chromschwefelsäure lösen, z. B. Spiegeleisen, ist die Methode nicht gut anwendbar, vielmehr ist dann die Chlormethode vorzuziehen. Rosenheim.

Mineralogie und Krystallographie.

Über einige neue oder sehr seltene mineralische Phosphate und über die Entstehung der natürlichen Phosphate, von ARMAND GAUTIER. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 9 [1893], 884—907.)

Die Abhandlung giebt, auf Grund der interessanten, bereits mehrfach besprochenen Vorkommen von zum Teil neuen Phosphatmineralien in der Minervagrotte (Dép. Hérault) eine Theorie der natürlichen Phosphatbildung, welche durch recht instruktive synthetische Versuche gestützt wird. Neben den Phosphaten plutonischen Ursprunges und den aus Thermalwässern abgelagerten finden die eigentlichen „Phosphorite“, die jüngsten mineralischen Phosphate, welche animalischen oder vegetabilischen Ursprunges sind, besondere Berücksichtigung. Dieselben haben sich jedoch nicht, wie man gewöhnlich annimmt, einfach durch Anhäufung der anorganischen Reste von Organismen gebildet, sondern sind zum größten Teil als das Produkt einer Reihe von Umbildungen anzusehen, welche durch Bakterien verursacht wurden; diese veranlaßten die Oxydation des in den Eiweißstoffen und in anderer organischer Materie enthaltenen Phosphors zu Phosphorsäure. Diese neu gebildete Phosphorsäure bindet dann einen Teil des Kalkes des in der Nachbarschaft befindlichen Kalkgesteines. (Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 481.) Rich. Jos. Meyer.

Powellith aus einem neuen Fundort, von GEORGE A. KOENIG und LUCIUS L. HUBBARD. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 46, 356—358.)

Der in den Kupferminen von Houghton Co, Michigan, gefundene Powellith (spez. Gew. 4.349, Härte 4.5, Farbe bläulichgrün) bestand im wesentlichen aus molybdänsaurem und wolframsaurem Calcium (zwischen 2 und 5.6 % des letzteren). Moraht.

Über den Diamant in dem Canon Diablo-Meteoreisen und die Härte des Karborundums, von GEORGE FREDERICK KUNZ und OLIVER W. HUNTINGTON. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 46, 470—473.)

Daß die aus obigem Eisen stammenden, allen Säuren widerstehenden weißen Körnchen aus Diamant bestanden, wurde durch ihre Fähigkeit, Diamant zu schleifen, erwiesen. Karborundum, obwohl härter als Korund, besitzt diese Fähigkeit nicht. Moraht.

Natürliches Kupfer von Yunnan, China, von W. GOWLAND. (*Chem. News* 68, 307.)

Das dort gefundene Kupfer ist fast so rein wie das von Chile und vom Lake Superior und reiner als alles anderswo vorkommende mineralische Kupfer.
Morahl.

Geologie und Petrographie der Conanicut-Insel, R. I., von L. V. PIRSSON.
(*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 46, 363—378.)

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VIII., von J. W. RETGERS
(*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 583—622.)

XX. Über die Eisensalmiakwürfel. Verfasser bestätigt die Beobachtungen VAN DER KOLKS über das reguläre, fast farblose Hydrat des Eisenchlorids, bestreitet aber mit Recht, daß dieses in den intensiv gefärbten Eisensalmiakwürfeln vorhanden sei. Da die Färbung der bisher bekannten fünf Hydrate des FeCl_3 mit steigendem H_2O -Gehalte abnimmt, so werden die erwähnten regulären, fast farblosen Krystalle am besten als ein instabiles, sehr wasserreiches Hydrat (weit über $12\text{H}_2\text{O}$) zu deuten sein. Für den Eisensalmiak bleibt die Annahme der direkten Einlagerung eines doppelbrechenden braunen Hydrats ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$) bestehen.

XXI. Tellur mischt sich nicht, wie Selen, isodimorph mit Schwefel. Aus der Lösung von Schwefel und Tellur in Jodmethylen scheidet sich blaßgelber (also tellurfreier) Schwefel neben metallischem Tellur ab. Diese Beobachtung in Verbindung mit dem früher hervorgehobenen Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und Kaliumsulfat, die Isomorphie von Kaliumtellurat und Kaliumosmiat, die Neigung zu zahlreichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Tellur, welche Neigung bei Selen und Schwefel fehlt, läßt nach RETGERS die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefel-Selen-Gruppe zweifelhaft erscheinen.

XXII. Über die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittels organischer Farbstoffe. Wie früher SÉNARMONT für Farbholzextrakte, so weist hier der Verf. für Theerfarbstoffe nach, daß die innige Aufnahme organischer Farbstoffe in anorganischen krystallinischen Körpern eine sehr seltene Ausnahme bleibt.
Hofmann.

Berichtigung.

In *Dieser Zeitschrift* Band 6, Seite 85, Zeile 18 von oben ist anstatt „Elicteria“ die Bezeichnung „Ilicteria“ zu setzen.

Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen.

I. Mitteilung.

Erscheinungen bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen.

Von

FRANCIS C. PHILLIPS.¹

Mit einer Figur im Text.

Einleitung.

Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung war ursprünglich zu dem Zwecke begonnen worden, die Zusammensetzung der Naturgase Westpennsylvaniens genau zu ermitteln. Als jedoch eine ganze Reihe von Analysen nach der BUNSENSchen Methode ausgeführt wurde, stellten sich, trotz Benutzung sorgfältigst kalibrierter Eudiometer und eines vorzüglichen GRUNOTSchen Kathatometers viele Schwierigkeiten und die Notwendigkeit, genauere Erkennungsmethoden für die einzelnen Bestandteile eines Gasgemisches aufzufinden, heraus: Deswegen wurde schliesslich eine Untersuchung über das qualitative Verhalten der Gase ausgeführt.

Seit dem Erscheinen von BUNSENS „Gasometrischen Methoden“ ist die quantitative Gasanalyse durch die verschiedenen Ausführungsformen der HEMPELSchen und WINKLERSchen Apparate bedeutend vereinfacht. Fast alle Absorptionsmethoden gründen sich auf die Annahme, dass die durch das flüssige Absorptionsmittel hervorgerufene Kontraktion nicht nur ein direkter Massstab für die Menge, sondern auch für die Natur des betreffenden Bestandteiles ist, eine zwar vielfach durch die Thatsachen bestätigte, aber bisweilen auch zu Irrtümern führende Ansicht!

Vor den quantitativen Absorptions- und Explosionsmethoden sind rein qualitative für die Erkennung der einzelnen Bestandteile eines Gasgemisches geeignete Methoden, die sicherlich von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit für die Untersuchung der Atmosphäre, für Wissenschaft und Technik sind, gänzlich in den Hintergrund

¹ Nach dem englischen Original für die anorganische Zeitschrift bearbeitet von C. FRIEDHEIM, Berlin.

getreten, und doch muß gerade durch Ausbildung spezieller und zuverlässiger Erkennungsmethoden auch die quantitative Gasanalyse eine wesentliche Förderung erfahren!

Im folgenden ist versucht worden, die wichtigeren Reaktionen der häufiger vorkommenden Gase zusammenzustellen: Für Darstellung und Reinigung mancher derselben bedarf es zweifelsohne noch neuer und verbesserter Methoden! Die hier zum ersten Male mitgeteilten Ergebnisse werden daher in einigen Fällen wohl korrekturbedürftig sein.

Die Mitteilungen beziehen sich zunächst auf das Verhalten von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen zu oxydierenden Agentien und behandeln sodann die Einwirkung von Gasen sowohl auf gelöste Metallsalze und andere Körper, als auch auf jene bei hohen Temperaturen auf trockenem Wege.

Oxydationstemperaturen.

Darstellung von Palladiumasbest: Langfasriger Asbest wurde mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen, getrocknet und gewogen, sodann mit Palladiumchloridlösung durchfeuchtet und nach Aufbringen von Alkohol zunächst gelinde bis zum Abbrennen desselben, sodann stärker auf dem Bunsenbrenner erhitzt und die ganze Operation wiederholt. Trotzdem sich das Metall bisweilen an die Oberfläche zieht, gelingt es bei sorgfältiger Arbeit, einen gleichmäßigen Überzug zu erhalten. Zu den folgenden Versuchen diente Asbest mit 6% Palladium vom Totalgewicht:

Eine mit ca. 0.3 g Asbest gefüllte, 3 mm weite Glasröhre wurde in einem eisernen Ofen in Drehspähne eingebettet und mit einem in letztere eingesenkten Thermometer erhitzt.¹

HEMPEL² hat Palladiumasbest zur Bestimmung des Wasserstoffs mittels Absorption oder Oxydation in Gasgemischen verwendet, WINKLER³ benutzt denselben zur Oxydation und Bestimmung von Wasserstoff neben Methan und verwandten Gasen in Leucht- bzw. Wassergas oder dergleichen.

Zur Ermittlung von Anwendbarkeit und Grenzen dieser Reaktion für verschiedene Gasgemische dienten die folgenden Versuche:

1. Wasserstoff.

Die Reindarstellung desselben ist, wie vielfach erörtert, äußerst schwierig: Der Kohlenstoffgehalt des reinsten Zinks veranlaßt die

¹ Bisweilen wurde auch der auf Seite 217 beschriebene Apparat benutzt.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, 636 und 1006.

³ *Tech. Gasanalyse*, Seite 86.

ldung von Kohlenwasserstoffen, die auch, wie durch Verbrennen des entwickelten Gasgemenges nachweisbar, aus anderen Metallen, so s Aluminium mit verdünnter Schwefelsäure oder Natronhydrat, s Magnesium und Cadmium mit Chlorwasserstoffsäure, aus Alkali- etallen mit Wasser entwickelt werden.

Als besonders geeignet sei folgende Herstellungsmethode empfohlen: Reinstes, zur MARSH'schen Probe geeignetes Zink wird mit rdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gas durch eine mit rselben Säure versetzte sechsprozentige Kaliumpermanganatlösung, dann über auf Watte verteiltes gefälltes, in einem Rohr befind- hes Kupferoxyd,¹ und durch alkalische Permanganatlösung ge- tet, um darauf 24 Stunden mit Bromwasser in Berührung zu eiben und schliesslich durch Natronlauge gewaschen zu werden! ch einer derartigen Behandlung sind P, As, S und Sb nicht, raffine nur in Spuren (auf Methan berechnet 0.02 %) nachweisbar.

Versuch 1. Ein Gemenge von 80 Teilen Luft und 20 Teilen asserstoff wurde aus einem Gasometer in langsamem Strome zu- chst durch Schwefelsäure geleitet, trat sodann in das in dem en befindliche mit 6 %igem Palladiumasbest beschickte Glasrohr und ich vor dem Austritt über entwässertes Kupfersulfat, welches die ringste Spur auftretender Feuchtigkeit durch Blauwerden anzeigt.

100 ccm des Gasgemisches, 5 Minuten hindurch geleitet, zeigten

a) bei 20°, 30°, 40°, 50°

keine

Wasserbildung.

b) bei 20°, 30°, 40°, 50°, 55°

keine

Wasserbildung.

Absolut trockener Wasserstoff wird also unterhalb 50—60° rch Palladium nicht leicht verbrannt.

In einigen Versuchen unter Anwendung viel rascherer Gasströme igte der Asbest ausgesprochene Neigung zum Erglühen, was bei hr langsamem Durchleiten nicht beobachtet wurde. Wenn die mperatur bis über 60° steigt, so kann der Asbest leicht zum ühen kommen, und selbst in trockenem Zustande wird dann der asserstoff verbrannt.

Bei Anwendung von Luft und Wasserstoff im Verhältnis 5:1 n 30 %igem Palladiumasbest und einer Temperatur von 135° trat ine Explosion ein, andererseits bewirkt bei schnellem Durchleiten

¹ Über Anwendung von CuO zur Reinigung siehe LIONET (*Zeitschr. anal. em.* 1880, 344). Gefälltes feuchtes kohlensaures Kupfer ist zur Entfernung H₂S nach eigenen, später gemachten Erfahrungen vorzuziehen.

schon 1% Wasserstoff Erglügen. Durch Eintauchen in kaltes Wasser läßt sich dasselbe nicht vermeiden.

Beim Arbeiten mit Sauerstoff-Wasserstoffgemischen ist Vorsicht nötig: Sie verursachen bei Anwendung von 1 mm weiten Röhren und 100° heftige, sich gänzlich von dem bei Anwendung von Luftgemischen eintretenden ruhigen Verglimmen, unterscheidende Explosionen.

Versuch 2. Um zu ermitteln, bis zu welchem Grade der Wasserstoff verbrannt wird, wurden 90 Teile Luft mit 10 Teile H bei 60—70° über Asbest geleitet, das aus dem Rohr austretende Gas durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, durch ein zweites auf helle Rotglut erhitztes, mit Palladiumasbest gefülltes Rohr und schließlich durch ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Wägeröhrchen geführt. Obgleich 5 l des Gemenges mit 40—100 Blasen pro Minute zur Verwendung gelangten, trat im zweiten Rohre keine Wasserbildung auf: Die vollständige Verbrennung des H ist also von dem Erglügen des Palladiumasbests unabhängig.

In trockenen Gasgemischen wird demnach Wasserstoff bei 60 bis 70° durch Luft und Palladiumasbest gänzlich oxydiert: Noch 0.2% H in der Luft lassen sich, wie später gezeigt werden wird, mit Sicherheit so bestimmen.

Bei feuchten Gemischen geht die Verbrennung schon bei gewöhnlichen Temperaturen leicht und vollständig vor sich.¹

Versuche mit anderen Kontaktsubstanzen.

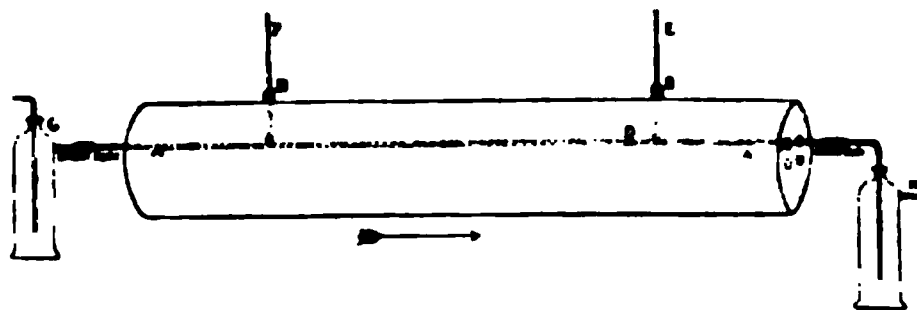
Versuch No.	Gemenge von 90 Luft + 10H behandelt mit	Ergebnis:
3	Goldasbest	Erst bei starker Erhitzung mit der Flamme tritt geringe Oxydation ein, die durch wiederholtes Hin- und Herführen (benutzt wurde ein HEMPELScher Apparat) vollständig wird.
4	Platinasbest	Fast dieselben Resultate wie bei Palladiumasbest, nur tritt hier eine etwas schwächere Reaktion bei niedriger Temperatur ein. Mit Benutzung eines HEMPESchen Apparates konnten bei Mischungen von bekanntem Gehalte sehr genaue Werte erhalten werden.

¹ Nach LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* 1883, 2) liegt die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs bei 552°.

Versuch No.	Gemenge von 90 Luft + 10H behandelt mit	Ergebnis:
5	Iridiumasbest	In der Kälte und bei 100° sehr geringe Einwirkung; selbst nach wiederholtem Hin- und Herführen unbeträchtliche Kontraktion.
6	Palladium- asbest mit K_2CO_3 - Lösungdurch- feuchtet, dann bei niederer Temperatur getrocknet.	Die Gegenwart des Alkalis verzögert das Verbrennen des Wasserstoffs beträchtlich. Dieses wird erst vollständig, wenn wiederholt (u. a. 10 mal) bei 100° hin- und hergeführt wird.

2. Kohlenwasserstoffe.

Um die Oxydationstemperatur von Kohlenwasserstoffen zu ermitteln, wurde der in der Figur dargestellte Apparat benutzt: Durch das 860 mm lange eiserne Gasrohr *A* von 150 mm lichter Weite sind vier eiserne Röhren von 6 mm Durchmesser, die durch eine dichte Asbestpackung an den Enden festgehalten werden, hindurchgeführt;



der ganze Innenraum ist mit eisernen Drehspänen ausgefüllt; die 12 mm weiten Ansätze *B*, *B*, tragen Thermometer *E* und *F*. Durch die inneren Röhren können solche aus Glas von 3 mm Weite geführt werden: Sie dienen zur Aufnahme des Asbests und der anderen Materialien. Strömt das Gas in der Richtung des Pfeiles durch den Apparat, so befindet sich bei *D* die Kontaksubstanz. Die Erwärmung wird so geleitet, daß *E* immer nur einige Grade höher als *F* steht, um das Gas bereits vor der Berührung mit *D* soweit zu wärmen, daß bei der Überführung desselben eine Abkühlung des Asbests unmöglich wird.

Da durch fortwährenden Kontakt eine gleichmäßigere Erwärmung der Glasröhren als durch strahlende Wärme erfolgt, leistet der Apparat mehr als ein gewöhnlicher Schiefsofen: Oben eingesenkte Thermometer differieren nur um Bruchteile von Centigraden mit gleichzeitig im horizontalen Rohr befindlichen.

Zur Messung von Temperaturen bis 300° wurden mit Stickstoff gefüllte Thermometer, für höhere Temperaturen Salze von bekanntem Schmelzpunkte,¹ die in an einer Stelle verengten Röhren von oben in den Apparat eingeführt wurden, benutzt und im letzteren Falle nach der üblichen Methode die Oxydationstemperatur zwischen den Schmelzpunkten zweier Salze unter Zugrundelegung folgender Werte ermittelt:

KNO_3 339° , KClO_3 356° , PbJ_2 383° , CdJ_2 404° , BaCl_2O_8 414° , AgBr 427° ,
 TlJ 439° , AgCl 451° , PbCl_2 498° , KJO_3 582° , BaN_2O_8 593° .

Hierbei wurde im allgemeinen die folgende Methode benutzt: Luft mit einem geringen bestimmten Prozentgehalt an Kohlenwasserstoff wurde zur Entfernung der CO_2 mit NaOH geschüttelt, dann, zur Prüfung auf vollständige Abwesenheit der CO_2 , durch die mit Kalkwasser² gefüllte Flasche *G* geleitet, passierte darauf den Palladiumasbest und trat in eine zweite mit Kalkwasser beschickte Flasche *H*. Das Auftreten eines Niederschlages in letzterer zeigte die Bildung von CO_2 und somit das Eintreten der Verbrennung an. —

Es möge zunächst an dieser Stelle die nicht unwichtige Frage, ob Wasserstoff und Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen gleichzeitig oxydiert werden, erörtert werden: Obgleich dies bei einem Überschuss an Luft wahrscheinlich ist, könnte doch vielleicht im Sinne der Gleichungen



Bildung von Acetylen und Äthylen eintreten: Ist dies nicht der Fall, so müssen Wasser und Kohlensäure gleichzeitig auftreten und auch nachgewiesen werden können.

Ersteres kann nun mit größter Schärfe und am allersichersten durch eine am Austrittsende des Rohres befindliche, unmittelbar vor jedem Versuche frisch zu bereitende, innige Mischung von fein gepulvertem, krystallisiertem FeSO_4 und $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ nachgewiesen werden: Diese färbt sich beim Auftreten von auch nur einer Spur Feuchtigkeit sofort blau.³

¹ Die Anwendung eines Luftthermometers war wegen der dadurch bedingten Vergrößerung des Apparates ausgeschlossen.

² Nach FRESenius löst sich

1 Teil BaCO_3 in 14137 Teile H_2O

1 „ SrCO_3 in 18045 „ „

1 „ CaCO_3 in 10601 „ „

Wegen zu großer Empfindlichkeit an der Luft konnte jedoch Ba(OH)_2 nicht zur Anwendung gelangen, Ca(OH)_2 entspricht auch allen Anforderungen.

³ Es wurden außerdem Versuche mit wasserfreiem CoCl_2 , CuSO_4 und P_2O_5 angestellt.

Als nun in

Versuch 7 eine, zunächst durch Schütteln mit NaOH von CO_2 befreite Mischung von 96.9 Teilen Luft und 3.1 Teilen Äthylen zur Trocknung durch Schwefelsäure, dann über den Palladiumasbest und ca. 0.1 g des kalt gehaltenen Gemisches geleitet wurde, zeigte sich zwar die Blaufärbung wenige Momente später als der Niederschlag von CaCO_3 , da aber dabei die Ofentemperatur konstant geblieben war, da Kalkwasser empfindlicher als der Indikator ist, daerner ein entsprechend zusammengesetztes Gemenge von Methan und Luft sich ebenso verhielt und nach dem Passieren des Asbests eine Lösung von Palladiumchlorid nicht reduzierte, demnach kein Äthylen gebildet sein konnte (Versuch 8), so erscheint der Schluss gerechtfertigt, daß unter den geschilderten Arbeitsbedingungen eine gleichzeitige und vollständige Verbrennung beider Bestandteile eines Kohlenwasserstoffs eintritt. —

A. Paraffine.

no. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Ergebnis: Bildung von CO_2 bei
9	2) Methan	3.1 CH_4 + 96.9 Luft	Palladiumasbest	A. Methan aus Methyljodid ¹ 1, 2, 4) Oberhalb 404° (CdJ_2) 3, 5) „ 414° (BaCl_2O_6) B. Methan aus CHCl_3 ² In 6 Versuchen zwischen 404° und 451° (AgCl). In 1 Versuch oberhalb 451° . Die Oxydationstemperatur liegt also wesentlich höher als die des Wasserstoffs. ³
10	„	„	Palladium-Platinasbest ⁴	In 4 Versuchen zwischen 404° und 451° Verhält sich also wie Palladiumasbest allein.
11	„	„	Platinasbest	In 5 Versuchen gerade unterhalb 451° .
12	„	„	Goldasbest	Bei dunkler Rotglut. Angewendet wurde ein HEMPELScher Apparat.
13	8) Äthan ⁵	3.1 C_2H_6 + 96.9 Luft	Palladiumasbest	Zwischen 404° (CdJ_2) und 451° (AgCl).

Die Noten zu obiger Tabelle befinden sich auf der nächsten Seite.

Parallelversuche — mit dem Methangemenge⁶ in der einen, dem Äthangemenge in der anderen Röhre, derselben Sorte Palladiumasbest, gleichzeitiger Erhitzung etc., also unter möglichst gleichen Bedingungen — zeigten bei 10 Proben in beiden Röhren in der Nähe des Schmelzpunktes von AgCl Oxydation, bei 8 Proben zeigte sich hierbei, daß Methan etwas früher als Äthan, also bei niedriger Temperatur zersetzt wurde; das komplizierter zusammengesetzte C₂H₆ ist also mindestens ebenso, wenn nicht beständiger als das einfache CH₄.⁷

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
14	4) Propan ⁸	3.1 Propan 96.9 Luft	Palladiumasbest	<div> <div> bei 2 Versuchen grade oberhalb bei 2 Versuchen grade unterhalb </div> <div> } 339° (KNO₃) </div> </div> <div> bei 1 Versuch grade unterhalb 383° (PbJ₂) bei 2 Versuchen bei 359° (KClO₃) </div>

¹ Nach GLADSTONE und TRIBE (*Journ. Chem. Soc.* 1884, 1541) aus Methyljodid (Siedepunkt normal) und Alkohol mittels des Zink-Kupferpaares und Befreien des Gasgemenges von Alkoholdämpfen durch Schwefelsäure, darauf folgendes Waschen mit Bromwasser, Entfernen der Bromdämpfe mittelst FeSO₄, Überleiten über trockenes PdCl₂ bei 50° (zur Entfernung von H) nach der Gleichung CH₃J + Zn(Cu) + H₂O = CH₄ + Zn(OH)J + Cu erhalten: 200 ccm des Gases gaben verbrannt mit NaOH keine Halogenreaktion, enthielten also kein unzersetztes CH₃J.

² Nach SABANEJEFF (*Ber.* IX, 1880) aus in Alkohol gelöstem CHCl₃ und gepulvertem Zn nach der Gleichung 2CHCl₃ + 3H₂O + 6Zn = 3ZnO + 3ZnCl₂ + 2CH₄ sehr rein darstellbar.

³ HEMPEL giebt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, 1006) an, daß aus Natriumacetat bereitetes CH₄ bei 200° durch Palladiumasbest oxydiert wird: So dargestelltes Gas enthält wahrscheinlich Verunreinigungen, wodurch sich die Differenzen in unseren Angaben erklären. Die von HEMPEL befolgte Darstellungsmethode wird zwar in allen Lehrbüchern angegeben, ist aber in keiner Beziehung, schon wegen der schlechten Ausbeuten, zu empfehlen.

⁴ Aus einem Gemenge der Salzlösungen, wie angegeben, darstellbar.

⁵ Aus C₂H₅J nach GLADSTONE und TRIBE: Reinigung wie die des CH₄.

⁶ Aus CH₃J.

⁷ Ähnlich verhalten sich die Alkohole gegen Reduktionsmittel: Methylalkohol wird schon beim Erwärmen mit Zinkstaub zu CO und H reduziert, Äthylalkohol erst bei Rotglut angegriffen. (Vergl. JAHN, *Grundätze der Thermochemie*, 150.)

⁸ Nach GLADSTONE und TRIBE aus Isopropyl- bez. Isobutyljodid erhalten

Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
15	5) Isobutan ⁸	3.1 Isobut. 96.9 Luft	Palladiumasbest	1) 236°, 2) 225°, 3) 250°, 4) 220°, 5) 225°, 6) 250°
16	„	„	Rutheniumasbest	1) 250°, 2) 236°, 3) 230°, 4) 225°, 5) 214°, 6) 222°
17	6) Pentan ⁹	„	Palladiumasbest	1) 210°, 2) 200°, 3) 180°, 4) 170°, 5) 210°
18	7) Heptan ¹⁰	„	Palladiumasbest	1) 270°, 2) 270°, 3) 280°, 4) 275°, 5) 300°, 6) 290°.

Ruthenium und Palladium verhalten sich also gegen diesen leichter oxydierbaren Kohlenwasserstoff gleich.

Bei zur Oxydation nicht ausreichender Luftmenge reduziert das aus dem Rohr austretende, durch NaOH gereinigte Gas PdCl₂ zu Metall (Gegenwart von D s. später) und trübt dann Kalkwasser. Bei genügender Luftmenge entsteht nur CO₂ und H₂O. Olefine und Acetylen entstehen somit, da keine Reaktion von PdCl₂ eintrat, nicht.

Demnach liefern die Paraffine CH₄, C₂H₆ C₇H₁₆ bei der Oxydation durch Palladiumasbest und einen Überschuss von Luft selbst bei möglichst niedriger Temperatur, wie es scheint, lediglich O₂ und H₂O, jedoch durchaus nicht proportional der Menge des gewendeten Kohlenwasserstoffs.

und in der bei CH₄ beschriebenen Weise gereinigt und geprüft. Bei Propan war die Reaktion weniger stark, die Ausbeute jedoch genügend.

⁹ Petroleumgasolin blieb mehrere Wochen mit conc. H₂SO₄ in Berührung, wurde dann fraktioniert und der bei ca. 37° übergehende Anteil, der, wie eine Siedepunktbestimmung bestätigte, hauptsächlich aus Pentan bestand, aber auch geringe Mengen niedriger siedender Paraffine enthielt, in der Art angewendet, daß trockene Luft durch den in einer Waschflasche befindlichen Kohlenwasserstoff hindurch geleitet und diese Gemenge in das Rohr geleitet wurde.

¹⁰ Das früher in San Francisco als Ersatz von Benzol gehandelte, durch Destillation eines Harzes der Pinus sabiniana hergestellte Theolin besteht nach MORPE (*Chem. soc. Journ.* 1879, 296) aus unreinem normalen Heptan und wird durch Digerieren mit konz. H₂SO₄ leicht rein mit konstantem Siedepunkt (8—99°) zu erhalten. Das Durchleiten geschah ebenso wie bei ⁹. Da Heptan leicht rein darzustellen, wurde mit ihm die oben geschilderte Prüfung auf etwaige Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation durch Palladiumasbest vorgenommen.

B. Olefine.

Äthylen.¹

Wegen seiner leichten Reindarstellung und niederen Verbrennungstemperatur wurden hiermit mehrere Versuche angestellt:

No. des Versuchs	Ange-wendet	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
19	3.1 C ₂ H ₄ + 96.1 Lft.	Palladiumasbest	1) 210°, 2) 180°, 3) 224°, 4) 200°, 5) 220°, 6) 191°, 7) 224°
20	„	Palladium- Platinasbest	fast genau ebenso, also kein Unterschied: die Zersetzung erfolgt leichter als bei CH ₄ und C ₂ H ₆
21	„	30% Palladium- asbest mit CoN ₂ O ₈ durch- feuchtet, getrock- net und geglüht, um ein Gemisch von Co ₂ O ₃ mit Pd zu erzeugen	1) 227°, 2) 250°, 3) 260°, das leicht reduzierbare Metalloxyd verstärkt also dem Anschein nach nicht die Wirkung des Palladiumasbests
22 a)	„	Palladiumasbest	Nur bei heller Rotglut ist die Oxydation voll- ständig, bei dunkler entweicht noch unver- branntes Gas
b)	„	durch den Strom glühend ge- machte Platin- spirale	ist weniger wirksam als 22 a
23 a)	Reines C ₂ H ₄	2 g fein ver- teiltes Pd im Rohr nach HEMPER auf 100° erhitzt	je nach Versuchsdauer werden 0.5—5 ccm Gas absorbiert, was bei quantitativen Ana- lysen beträchtliche Fehler veranlassen kann
b)	„	6% Palladium- asbest	keine Absorption
24	3.1 C ₂ H ₄ + 96.1 Lft.	Rutheniumasbest	1) 294°, 2) 281°, 3) 274°, 4) 320°
25	„	Osmiumasbest ²	1) 150°, 2) 140°, 3) 135°, 4) 120°, 5) 116°, 6, 7. 8) 160°, 9) 170°, 10) 135°

Die oben angeführten Noten befinden sich auf der nächsten Seite.

Die Oxydationstemperatur ist demnach nicht immer die gleiche, sondern differiert so beträchtlich, daß die Annahme, daß dies durch verschiedene Versuchsbedingungen verursacht wird, gänzlich ausgeschlossen erscheint! — Um die Grenzen, innerhalb welcher die Verbrennungstemperatur schwankt, nach Möglichkeit festzustellen, wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch 26. Dieselbe Mischung von C_2H_4 und Luft. Statt Asbest gelangte in dem Glasrohr ein 1 mm starker, 25 mm langer Platindraht zur Anwendung. Vor jedem Versuch kühlte, wie stets, der Ofen gänzlich ab, die Temperatur wurde bis zum Auftreten der Carbonatfällung sehr langsam gesteigert, der Gasstrom stets in derselben Weise reguliert. Trotz größter Sorgfalt schwankte, wie folgende Werte zeigen, auch hier die Verbrennungstemperatur des H_2 ganz bedeutend! Sie wurde gefunden zu:

200°, 290°, 290°, 300°, 310°, 289°, 295°, 300°, 300°, 265°, 210°, 210°, 217°, 220°, 225°, 200°, 210°, 220°, 255°, 210°, 220°, 235°, 200°, 225°.

Versuch 27. Bei vierstündigem Überleiten desselben Gemenges durch Glasbruchstücke trat bei 427° keine Oxydationserscheinung ein.

Versuch 28. Angestellt wie 26: Nachdem bei 240° Verbrennung eingetreten, blieb der Gasstrom während des Fallens der Temperatur in Gang. Selbst bei 110° trat noch Bildung von CO_2 ein; erst dann blieb die Lösung klar. Ist also das Platin soweit erhitzt, als die Verbrennung des C_2H_4 durch Luft eingeleitet ist, so hält diese noch bei weit niedrigerer Temperatur weiter an. Da der Gasstrom hierbei mit nur 20—50 Blasen per Minute, also sehr langsam, durchging, erscheint es ausgeschlossen, daß dies durch Entzündung des Gases verursacht wird. Mit CH_4 und C_2H_6 , Palladium- und Rutheniumasbest wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

¹ Nach dem Verfahren von ERLÉNMEYER und BUNTE (*Ann.* 168, 64) erhält man nur geringe Ausbeuten. Die alte MITSCHERLICH'sche Methode (KOLBE, *Handbuch* I, 349): Einleiten von heißem Alkoholdampf in ein Gemenge von 1 Teil H_2SO_4 und 3 Teile H_2O bei 165° giebt unabhängig von der Stärke der H_2SO_4 mehr Äther als Äthylen, hat aber den Vorzug, daß das Schäumen nicht eintritt. Durch schnelles Durchleiten durch H_2SO_4 ist der Äther nicht zu entfernen, wohl aber, wenigstens zum Teil, durch Schütteln mit viel kaltem H_2O , vollständig durch lange Berührung mit H_2SO_4 . Das Gas wird dann mit Na_2CO_3 und $K_2Cr_2O_7$ und mehrtägiges Behandeln mit H_2SO_4 gereinigt. — Nach dem durch Auftropfen von in 2 Teilen Alkohol gelöstem Äthylendibromid auf Kupferpulver (*Journ. Chem. Soc.* 1874, 27, 406) wurde Äthylen hergestellt und wie oben angegeben gereinigt, eine Methode, die zur Gewinnung kleiner Mengen geeignet ist.

² Wegen der Flüchtigkeit von OsO_4 schwer darstellbar: Aus Osmiumchlorid durch Alkohol reduziertes Metall wurde auf dem Asbest verteilt.

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	E r g e b n i s
29	9. Propylen ¹	3.1 C ₃ H ₆ und 96.9 Luft	Palladiumasbest	170°, 180°, 200°, 200°
30	„	„	Rutheniumasbest	235°, 252°, 256°, 239°
31	„	„	Rhodiumasbest	283°, 284°, 270°, 290°
32	10. Trimethylen ²	3.1 Trimethylen 96.9 Luft	Palladiumasbest	260°, 290°, 270°
33	„	„	Osmiumasbest	200°, 200°, 180°, 165°
34	11. Isobutylen ³	3.1 Isobutylen 96.9 Luft	Palladiumasbest	180°, 160°, 170°, 185°, 155°
35	12. Acetylen ⁴	3.1 C ₂ H ₂ und 96.9 Luft	„	3 Versuche: oberhalb 339° (KNO ₃) CO nicht, sondern nur CO ₂ und H ₂ O nachweisbar. In 1 Versuch: „ 359° (KClO ₃) Beständigkeit den Paraffinen gleichkommend, ist es sicher beständiger als Olefine.
36	13. Benzol ⁴	„	„	290°, 250°, 270°: der Asbest erglüht leichter als bei allen anderen untersuchten Kohlenwasserstoffen
37	14. Alkohol-dampf	mit Luft durchgesaugt	„	160°, 240°, 150°, 150°
38	CO ⁶	10 CO, 90 Luft	„	3 Versuche bei 339°, 1 Versuch etwas höher 1 Versuch 359° (KClO ₃), 1 Versuch 290°
39	„	„	Rutheniumasbest	194°, 209°, 182°, 188°

Abänderung der Zusammensetzung des Gemenges und der Geschwindigkeit des Gasstromes bewirkt kein anderes Resultat. Liegt zwischen CH₄ und C₂H₄.

¹ Durch Eintropfen von 80 g Propyljodid in 50 g Alkohol und 50 g Kali auf dem Wasserbade (nach ERLÉNMEYER, *Zeitschr. f. Chemie* 1864, 647) bei 40° erhalten und durch Waschen mit H₂O, kalter H₂SO₄ und KOH gereinigt. Auch nach LADSTONE und TRIBE (*Journ. Chem. Soc.* 1874) und NIEDERIST (*Ann.* 196, 358) durch Auftropfen einer Mischung von 20 ccm Allyljodid und 3 Vol. Alkohol auf 30 g granuliertes Zink und 10 g Zinkstaub auf dem Wasserbade nach der Gleichung $C_3H_5J + C_2H_5.OH + Zn = Zn(OC_2H_5)J + C_3H_6$ dargestellt und wie angegeben gereinigt. Zusatz des granulierten Zinks verhindert das lästige Zusammenbacken der Masse, stetes Umschwenken befördert die Entwicklung des Gases. Jodverbindungen waren in demselben nicht nachweisbar. — Als Kohlenwasserstoff nach der von BEILSTEIN und WIEGAND (*Ber.* 1882, 1498) angegebenen Methode aus Propylalkohol und 120 g P₂O₅ dargestellt wurde, mußte die zuerst eintretende heftige Reaktion durch Kühlung des Kolbens gelindert werden. Nach Zusatz von 130 ccm Alkohol hörte die Einwirkung auf: alte Methode mit geringer Ausbeute. — Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub (LAUS und KERSTEIN, *Ber.* IX, 695) giebt schlechte Ausbeute. Wegen starken Schäumens kann man schlecht regulieren. — Aus Allyljodid bereitetes Propylen scheint nach seinem Verhalten am reinsten zu sein. — Die 3 ersten Methoden wurden benutzt.

² Aus 20 ccm Trimethylenbromid, 60 ccm Alkohol und 60 g Zinkstaub bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur nach GUSTAVSON erhalten, durch Eiskühlung, Digestion mit H₂SO₄ und verdünnter KMnO₄-Lösung gereinigt. Letztere beseitigt nach WAGNER (*Ber.* 1888, 1230) Propylen durch Überführung in das entsprechende Glykol.

³ Aus einer in der Kälte bereiteten Mischung von 100 gr Isobutylalkohol und 100 g H₂SO₄ mit 160 g CaSO₄ und 40 gr KHSO₄ durch Erhitzen bis zur heftigen Gasentwicklung nach PUCHOT (*Ber.* 1883, 2284 R) dargestellt. Das Gas ist unrein, da andere weniger flüchtige Körper in Dampfform mitgehen. Aus gepulvertem KOH und Isobutyljodid oder -bromid erhält man leicht reineres Gas: KJ umhüllt wegen seiner Löslichkeit in Alkohol nicht das KOH und ist deswegen dem Bromid vorzuziehen! Nach dieser Methode dargestelltes, durch H₂SO₄ gereinigtes, von Jodverbindungen freies Gas wurde verwendet. Es muß wegen seiner Löslichkeit in H₂O über Salzlösungen aufbewahrt werden.

⁴ Zu 100 g rohem Kali wurde mittels Tropftrichters eine Mischung von 50 g Alkohol und 50 g Äthylenbromid langsam zugesetzt, das entweichende Gas durch siedendes KOH geleitet und in ammoniakalischer Kupferlösung absorbiert. Der zuerst mit Kupferlösung, dann mit NH₃ ausgewaschene Niederschlag von Cu₂C₂ giebt mit HCl zersetzt H₂C₂ und Cu₂Cl₂ (KEYSER, *Am. chem. Journ.* 1892, 285). Acetylenkupfer muß bei Luftabschluß aufbewahrt werden, sonst erhält man schlechte Ausbeuten an Gas. Es empfiehlt sich deswegen das Auswaschen in einer CO₂-Atmosphäre.

MAQUENNE hat (*Compt. rend.* 115, 558) durch die sehr interessante Methode: Zersetzung von BaCO₃ durch Mg-pulver unter oft sehr heftiger Einwirkung von Magnesiumcarbid, welches mit H₂O fast reines C₂H₂ giebt, erhalten.

⁵ Wegen seines niedrigen Siedepunktes und häufigen Vorkommens hier nicht besprochen. Durch dasselbe wurde Luft geleitet.

⁶ Aus H₂C₂O₄ und H₂SO₄. Mit NaOH gereinigt.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergeben sich die folgenden wichtigen Thatsachen:

1) Die Oxydationstemperatur hängt, wie bereits bekannt, von der Natur der Kontaksubstanz ab.

2) Es sind oft, jedoch nicht immer, zwei Stadien des Oxydationsprozesses zu erkennen: Nachdem bei steigender Temperatur ein Moment eingetreten, wo nur minimale Mengen von CO_2 entstehen und bei einer Steigerung von 20, 30 und mehr Graden hierin keine Veränderung eingetreten, bildet sich momentan viel CO_2 , was an einen Übergang von langsamer Verbrennung zu solcher mit Flammenentwicklung erinnern könnte.¹ Oft läßt sich überhaupt nur die heftige Reaktion beobachten: Dem Anschein nach sind bei hohen Temperaturen die Kohlenwasserstoffmoleküle gegenüber Sauerstoff sehr labil.

3) Unter im übrigen vollständig gleichen Versuchsbedingungen schwankt die Oxydationstemperatur desselben Kohlenwasserstoffes oft innerhalb weiter Grenzen: Ohne Einfluß ist hierauf eine Änderung in dem Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoff und Luft.

4) Die Paraffine sind gegen erhitzte Luft und Palladiumasbest am beständigsten; dann folgen C_2H_2 und CO , während die Olefine am leichtesten zersetzt werden.

5) Die niedrigsten Glieder einer homologen Reihe sind am beständigsten.

6) Von allen brennbaren Gasen oxydiert sich unter dem Einfluß von Palladiumasbest nur H in der Kälte.

7) Bei Luftüberschuß bilden sich aus Kohlenwasserstoffen stets gleichzeitig H_2O und CO_2 .

8) Auch wenn bei Luftüberschuß ein beträchtlicher Teil des Kohlenwasserstoffes unzersetzt entweicht, oxydiert sich der übrige Teil stets vollständig unter gleichzeitiger Bildung von H_2O und CO_2 . Bei nicht genügender Sauerstoffmenge kann auch CO entstehen.

9) Nach der Stärke ihrer Oxydationswirkung geordnet, bilden die geprüften Metalle folgende Reihe:

1. Osmium (am kräftigsten wirkend), 2. Palladium, 3. Platin, Ruthenium, 4. Iridium, 5. Rhodium, 6. Gold.

Das die Oxydation des Äthylens schon bei unter 150° bewirkende Osmium wirkt ausgesprochen am kräftigsten; gegenüber Wasserstoff ist Rhodium schwächer als Palladium. Offenbar hängt dies nicht von der GröÙe des Atomgewichtes ab; die Oxydationswirkung

¹ Bei den mitgeteilten Versuchen beziehen sich die Temperaturangaben auf lebhaftes CaCO_3 -Bildung.

er Mehrzahl der aufgeführten Metalle erklärt sich wohl dadurch, als sie unbeständige, den Sauerstoff leicht abgebende Oxyde bilden. Doch genügt nur der Hinweis, daß Platin überhaupt hierbei keine Sauerstoffverbindung erzeugt, um die Notwendigkeit einer weiteren Erforschung dieser Verhältnisse darzuthun!

10) Bei Luftüberschuß und heller Rotglut wirkt Palladiumasbest ebenso vollständig wie Kupferoxyd.

11) Erglühen des Palladiumasbestes ist für die Einleitung der Verbrennung, falls dieselbe nicht quantitativ zu sein braucht, nicht notwendig.

12) Die Menge des auf dem Asbest fein verteilten Metalles ist ohne Einfluß: 2%iger Palladiumasbest wirkt nicht anders als 1%iger, doch wächst mit der Menge des Metalles, infolge der Schwierigkeit der gleichmäßigen Verteilung, die Neigung zum Erglühen.

Nach BERLINER¹ beginnt bei der Reaktion $H_2 + O = H_2O$ die katalytische Wirkung jedes Metalles bei einer bestimmten Temperatur und steigert sich in dem Maße als jene wächst: Platinblech II bei 170°, Kupfer bei 280°, Zink bei 350°, Aluminium noch nicht bei 440° wirken; bei einer bestimmten Temperatur soll ferner eine ganz bestimmte Menge Wasser gebildet werden. Nach meinen Versuchen ist dies jedoch nicht der Fall. — Nach KRAUSE und MEYER² beginnt bei Anwesenheit von Quecksilber die Oxydation des Wasserstoffes bei 305° und wird durch Steigen der Temperatur beschleunigt. Glas bewirkt die Verbrennung desselben zwischen 650 und 730°.

3. Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff.

In einer Reihe von Versuchen wurde der Einfluß, welchen Wasserstoff auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Metallen ausübt, untersucht. Es sei hierüber folgendes mitgeteilt:

Wird eine Mischung von CH_4 , Luft und wenig H langsam über Palladiumasbest geleitet, so bildet sich zuerst Wasser und das Methan verbrennt bei 400°, also ebenso, als wenn kein H zugegen ist.³ Schnelleres Durchleiten bewirkt lebhafteres Verbrennen des Wasserstoffes, infolgedessen Erglühen des Asbestes und sofortige Bildung von CO_2 .

¹ *Pogg. Ann.* N. F. 35, 791.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1891, 698 R.

³ HEMPEL, der gleichfalls zu diesem Ergebnis kommt, giebt die Verbrennungstemperatur zu 200° an.

Auch Wasserstoff und Athan zeigen dasselbe Verhalten, überhaupt läßt sich sagen, daß Paraffine bei Gegenwart von Wasserstoff und überschüssiger Luft durch Palladiumasbest nur dann verbrannt werden, wenn durch zu schnelle Oxydation des Wasserstoffes Erglühen des Palladiums eintritt.

Für Olefine, Wasserstoff und Luft gilt dasselbe: Die Oxydationstemperaturen jener liegen nur niedriger, als diejenigen der entsprechenden Paraffine. Unterhalb derselben tritt oft eine, wahrscheinlich durch Occlusion bedingte Volumkontraktion ein.

Wird Wasserstoff zu einem Gemenge von CO und Luft gesetzt, so sinkt bei Anwendung von Palladiumasbest die Verbrennungstemperatur von 300 auf 100°.

Wird ein Gemenge von 3.1 Teilen Propan, 2 Teilen Wasserstoff und 94.9 Teilen Luft langsam über Palladiumasbest geführt, so wird ersteres zwischen 270 und 339° ohne Bildung von CO und Olefinen verbrannt, was mit dem Verhalten von Gemengen von Kohlenwasserstoffen und Luft übereinstimmt.

4. Verhalten von Kohlenwasserstoffen gegen Metalloxyde.

Bei der Sorgfalt, mit welcher die Temperaturermittlung und die Herstellung des metallischen Asbestes bei den oben beschriebenen Versuchen erfolgte, erscheint der Schluß berechtigt, daß das bereits erwähnte Schwanken der Verbrennungstemperatur nicht auf Apparat und Materialien zurückzuführen ist.

Als zur weiteren Klärung dieser Frage das Verhalten von CuO, PbCrO₄, Ag₂O, AgMnO₄, Ag₂Cr₂O₇ untersucht wurde, stellte sich — nur dieses Ergebnis sei hier angeführt — z. B. heraus, daß Äthylen durch letzteres bei 320°, 279°, 300°, 250°, 265°, 260°, 280° zu CO₂ verbrannt wurde, daß also auch hier derartige Schwankungen zu beobachten waren. Ebenso bildeten sich auch hier, lange vor Eintritt der Hauptreaktion, Spuren von CO₂. Diese langsame Verbrennung hörte aber auf, sobald die Temperatur genügend hoch geworden war. —

HEMPEL empfiehlt, aus einem Gasgemenge mittels fraktionierter Oxydation die einzelnen Komponenten zu entfernen. Die oben mitgeteilten Resultate lassen die Durchführbarkeit einer derartigen Methode fraglich erscheinen, wovon allerdings die von HEMPEL und WINKLER so vervollkommnete Verbrennung des Wasserstoffes auszunehmen ist.

Allegheny, Pa., Western University, Chemical Laboratory.

Eingegangen bei der Redaktion am 23. Dezember 1893.

Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen.

II. Mitteilung.

Qualitative Reaktionen.

Von

FRANCIS C. PHILLIPS.¹

Die Erkennung eines Gases in kompliziert zusammengesetzten Gemischen bereitet, obgleich hierfür zwar einzelne geeignete Methoden vorhanden sind, noch vielfach Schwierigkeiten. Ein System für die qualitative Untersuchung von Gasgemengen läßt sich, da nur wenige „Gruppen“ chemisch ähnlicher Gase bekannt sind und die einzelnen Glieder sich viel ähnlicher wie z. B. die Metalle ein und derselben Gruppe verhalten, nur mit Einschränkung aufstellen.

Nach den bisherigen Vorschlägen kann man sich folgender Einteilung bedienen:

Gruppe 1: H.

„ 2: CO.

„ 3: CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ etc.

„ 4: C₂H₄, C₃H₆ Trimethylen etc.

„ 5: C₂H₂ etc.

„ 6: H₂S, CH₃SH, (CH₃)₂S, COS, CS₂.

„ 7: CO₂.

Nicht eingereiht: O, N.

Für den vorliegenden Zweck erscheint es angebracht, nicht nur unter den gewöhnlichen Bedingungen permanente Gase, sondern auch Dämpfe von Flüssigkeiten wie CS₂, C₆H₆ etc., die in kleinen Mengen vorhanden sein können, in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen.

Angewandte Methoden.

Handelte es sich darum, das Verhalten eines Gases gegen feste Substanzen zu ermitteln, so wurde der in der ersten Mitteilung² geschilderte Apparat benutzt. Statt des Palladiumasbests wurde das betr. Salz etc. in das Rohr eingeführt.

Bei Reaktionen zwischen Gasen und Lösungen wurde nach zwei Methoden gearbeitet:

¹ Nach dem englischen Original für die anorganische Zeitschrift bearbeitet von C. FRIEDHEIM, Berlin.

² Diese Zeitschr. 6, 1.

Entweder wurde das Gas durch Kapillarröhren in Reagenzröhren, welche die betreffenden Lösungen enthielten, geleitet, oder über Wasser in Gasflaschen gesammelt und eine geringe Menge des betr. Reagenzes mittels eines nach oben gebogenen Tropftrichters eingeführt. Dann wurde die durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel verschlossene Flasche in umgekehrter Lage genügende Zeit (Tage bis Monate) aufbewahrt, was, ohne Verluste befürchten zu müssen, sogar in kochendem Wasser geschehen kann.

Die erste Methode empfiehlt sich für solche Gase, die in größerer Menge und in gut regulierbarem Strome darstellbar sind, die letztere ist mit geringeren Mengen ausführbar, daher besonders für Gase, welche Spuren schwer zu entfernender auf das Reagenz einwirkender Verunreinigungen enthalten, geeignet. Je kleiner das Volum, um so sicherer ist dann der Versuch; 20—50 ccm genügen gewöhnlich.

Wasserstoff.

Darstellung siehe Seite 214 und 215. Die Untersuchung erfolgte nach beiden Methoden.

1. Reaktionen in Lösung.

Reagenz	Verlauf der Reaktion
PdCl_2	Sowohl in der Kälte als bei 100° langsame aber vollständige Reduktion zu Metall, welches sich meistens als schwarzes Pulver, nur einigemal als dünne Haut an der Gefäßwandung ausscheidet.
PtCl_4 ¹	Dasselbe Ergebnis, jedoch stets schwarzes Pulver.
AgNO_3 ²	O wenn Spuren freie HNO_3 zugegen.
$\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$	Langsame Reduktion zu schwarzem Pulver.
K_2RuO_4	Langsame Reduktion zu schwarzem Metall, wobei die Orangefärbung der Lösung verschwindet.

¹ MENDELEJEFF, *Principles of chemistry* 2, 353.

² Nach RUSSEL (*Journ. Chem. Soc.* XII, 2, 3) reduziert H Silbernitratlösung unter Bildung von salpetriger Säure. PELLET fand (*Compt. rend.* 78, 1132), daß überschüssiges Ag_2O die Reaktion veranlaßt und daß vollständig neutrale Lösungen nicht verändert werden: Eigene Erfahrungen bestätigen diejenigen PELLETS. Bei Gegenwart einer Spur freier HNO_3 tritt keine Reduktion ein; schüttelt man aber die Lösung mit frisch gefälltem Ag_2O und filtriert, so reagiert sie gegen Lackmus alkalisch und wird durch H langsam reduziert. Kocht man mit dem Oxyd, so ist dies noch mehr der Fall: Zum Nachweis des H benutzt man also vorteilhaft eine alkalische Lösung.

Reagenz	Verlauf der Reaktion
KMnO_4 neutr. ¹	Außerordentlich langsamer Übergang in Braun.
$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Langsam entfärbt.
$\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$	Ebenso.
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	In der Kälte und bei 100°: O.
OsO_4	O. Nach 2–3 Wochen in direktem Licht Spuren von Reduktion.
Fe_2Cl_6	O in der Kälte. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° Spuren von FeCl_2 . ²

Keine Einwirkung zeigten: Jr_2Cl_6 , Rh_2Cl_6 , CeO_2 in verd. H_2SO_4 gelöst, HgCl_2 , AuCl_3 , $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, Ru_2Cl_6 , rauch HNO_3 .³

Lösungen von leichter reduzierbaren Metallsalzen werden also durch Wasserstoff, u. a. besonders beim Erhitzen auf 100°, reduziert.

Es empfiehlt sich hierbei drei Arten von Reaktionen je nach der Intensität derselben zu unterscheiden: Erstens, solche mit sofortiger und quantitativer Umsetzung (NaOH und CO_2), sodann solche mit zwar langsamer aber doch vollständiger Einwirkung (PdCl_4 und H) und drittens Umsetzungen, die erst nach geraumer Zeit und auch dann nur in Spuren sich bemerkbar machen (Fe_2Cl_6 und H).⁴

Keine der für H mitgeteilten Reaktionen gehört zur ersten, fast alle zur zweiten Klasse.

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Bei der hohen Bildungswärme des Chlorwasserstoffs (22 Cal.) läßt sich erwarten, daß Metallchloride schon bei niedriger Tem-

¹ Nach MEYER und ASKENASY (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1892, 410 R) reduziert elektrolytisch entwickelter Wasserstoff KMnO_4 .

² Ferricyankalium erzeugt nur minimale Blaufärbung.

³ WINKLER, *Zeitschr. anal. Chem.* (1889), 269.

⁴ Dieselben sind nur schwierig zu erklären: Es lassen sich kaum die bekannten Reaktionen von Metallsalzen; z. B. die Fällung von Spuren von FeS aus Fe_2Cl_6 -Lösungen mittelst H_2S , oder von CaC_2O_4 aus einer schwach sauren Lösung mittelst $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ hiermit vergleichen, bei denen eine Veränderung im Gehalt an freier Säure die Fällung zu einer vollständigen macht. Die Reduzierbarkeit ammoniakalischer Silberlösungen mittelst Wasserstoff wird durch weiteren Zusatz von NH_3 oder sonstige Abänderung der Versuchsbedingungen nicht verändert, ist also eine typische Reaktion der dritten Klasse.

peratur durch Wasserstoff reduziert werden. Geringe Mengen verschiedener Salze wurden im Glasrohr in dem beschriebenen Apparat der Wirkung eines langsamen Stromes von Wasserstoff ausgesetzt.¹

Ergebnisse.

Reagenz	Reduktionstemperatur
Ru_2Cl_6 , aq. frei	190°. Bei Gegenwart von O z. B. bei Anwendung eines Gemenges von 4 Vol. H und 6 Vol. Luft tritt merkwürdigerweise selbst bei 320° noch kein HCl auf.
AuCl_3 ²	Bei 150° reduziert.
Rh_2Cl_6 , aq. frei	200°.
PtCl_4 ²	Unter 80° unter Bildung von H_2O und HCl reduziert.
PdCl_2	In der Kälte reduziert.
AgCl	270°—280°.
AgBr	330°—360°.
AgJ	350°—370°.
HgJ_2	Ohne Reduktion flüchtig.

Die in der Kälte unter Entwicklung von HCl eintretende sofortige Umsetzung des PdCl_2 macht dasselbe, da die Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit durch AgNO_3 nachweisbar ist, zu einem höchst wertvollen Reagenz auf freien Wasserstoff neben anderen Gasen. Die Reaktion $2\text{PdCl}_2 + 5\text{H} = \text{Pd}_2\text{H} + 4\text{HCl}$ [$-(2 \times 40 \text{ Cal.}) + 9.4 \text{ Cal.} + (4 \times 22) \text{ Cal.} = 17.4 \text{ Cal.}$] ist exothermisch, sie tritt, da die Masse sich sofort erwärmt, ohne Wärmezufuhr ein und geht auch so zu Ende!³

Sie ist derartig empfindlich, daß sich noch Spuren von Wasserstoff, z. B. 0.05 % in einem indifferenten Gase, wie Stickstoff, durch die sofortige Bildung von AgCl nachweisen lassen, nur muß hierbei.

¹ Das Einleiten der Reaktionstemperatur wurde hierbei an der Fällung einer vorgelegten verdünnten Silbernitratlösung erkannt.

² Durch Lösen des Metalls in Königswasser und Eindampfen zur Trockne erhalten.

³ Nach MENDELEJEFF (*Princ. of Chem.* 2, 355) ist Pd_2H die wahrscheinliche Zusammensetzung des Palladiumwasserstoffs.

2 eine Kondensierung der Chlorwasserstoffsäure im Rohr zu vermeiden, absolute Trocknung des Gemenges vorangehen.

Zweckmäßig führt man die Prüfung in folgender Weise aus: 0.2 g PdCl_2 ¹ werden auf den Boden eines trockenen Reagenzglases gebracht und auf dasselbe aus einem engen Rohr das durch CaCl_2 und P_2O_5 getrocknete Gasmenge und die entweichenden Gase sodann AgNO_3 geleitet. Sind Luft oder Sauerstoff nicht zugegen, so beitet man nicht in der Kälte, sondern erwärmt das Rohr im Wasserbade auf $40-50^\circ$, vorausgesetzt, daß Kohlenwasserstoffe ebenfalls nicht vorhanden sind (s. die folgende Tabelle). Sollen Ionen von H nachgewiesen werden, so muß der Sauerstoff vorher durch längere Berührung des Gasgemenges mit alkalischer Pyrollösung oder noch besser durch eine zwar langsamer, aber vollständiger wirkende Mischung von Eisenoxydulsulfat und Kalkmilch entfernt werden. Beim Arbeiten im Rohr bringt man, um ein Verstopfen zu verhüten, das PdCl_2 zwischen Asbeststopfen.

¹ Dampft man eine Lösung von Palladium in Königswasser zur Trockne, erhält man braune, in Wasser oder Chlorwasserstoffsäure unvollständig lösliche Krusten mit wechselndem Chlorgehalt, die offenbar durch eine beim Einpfen eintretende Zersetzung entstanden sind. Zur Darstellung von reinem PdCl_2 verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Die Lösung in Königswasser wird bei wiederholtem Zusatz von HCl mehrere Tage in bedeckter Schale auf dem Wasserbade erwärmt, dann, nach vollständiger Vertreibung der niederen Stickstoffe, zur Trockne gedampft und der Rückstand in einem Glasrohr unter Überleiten von trockenem HCl auf 180° erhitzt. Dieselbe wurde dann durch H_2 vollständig ausgetrieben.

Zwei Analysen eines so hergestellten Präparates, die durch Überleiten von Sauerstoff, Auffangen des entweichenden HCl in titrierter NaOH und Rücktitrieren ausgeführt wurden, ergaben, daß in dieser Weise reines PdCl_2 erhalten wird. Dasselbe — zu obigen und den folgenden Versuchen benutzt — ist gegen Wasserstoff bei weitem empfindlicher, als das nach der ersterwähnten Methode hergestellte.

Gas	Ergebnis
Reines CH ₄ (nach GLADSTONE und TRIBE)	Unter 100° reduziert. ¹
CO ₂ und andere in- differente Gase	Bei ca. 250° entweicht Cl.
O, trockene Luft	Schon bei 160° tritt Cl auf, wobei vermutlich ein Oxy- chlorid entsteht. Bei langem Erhitzen auf 100° werden (durch AgNO ₃ und FeSO ₄ nachweisbar) Spuren von Cl frei.
Paraffine, Olefine oder Acetylen mit Luft gemengt	Bei gelinder Hitze tritt unter Reduktion zu Metall und Entwicklung von HCl sofortige Reduktion ein.
Alkohol, Äther, Benzoldämpfe	Zeigen dasselbe Verhalten.
Gemenge von Luft und Wasserstoff	Noch 0.1 % H können mit Sicherheit erkannt werden, doch darf die Temperatur nicht über 50° steigen. Bei 100° entweicht Cl, was leicht durch Einleiten in eine mit FeSO ₄ versetzte AgNO ₃ -Lösung nachzu- weisen ist.

An der Luft durch Erhitzen oxydiertes Palladium wird durch Wasserstoff leicht reduziert. Leitet man über dasselbe ein H-haltiges Gasgemenge, so läßt sich die gebildete Feuchtigkeit durch ein Gemenge von FeSO₄ + 7 aq und K₂Fe₂Cy₁₂ (vergl. S. 218) nachweisen.

Ag₂O wird bei 100°,² J₂O₅ noch nicht bei 250°, d. h. nahe der hier liegenden Dissoziationstemperatur der Verbindung reduziert (Unterschied des H von CO). JrO₃ bildet in der Kälte mit glänzender Funkenbildung Metall und kann unter Benutzung eines Feuchtigkeitsindikators zum Nachweis minimaler Spuren von H benutzt werden.

Die PdCl₂-Reaktion ist jedoch allen übrigen überlegen. Versuche, sie zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Wasserstoff auszugestalten, sind im Gange. Die Occlusion des H durch reduziertes Palladium und der hierdurch bedingte Verlust haben bisher die Benutzung desselben für eine quantitative Bestimmung verhindert.

¹ Nach neueren Versuchen ist das PdCl₂ durch Methan und andere Kohlenstoffe leichter reduzierbar als früher angegeben wurde. Ein weiteres Studium dieses Gegenstandes behält sich der Verfasser vor.

² DARVIDOWA, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1888, 442 R.

Methan.¹

Methan ist (nur Athan ist hiervon vielleicht auszunehmen) von allen Kohlenwasserstoffen gegen Lösungen am beständigsten. Es wird durch keinen der in Tabelle Seite 230 aufgeführten Körper selbst bei langer Berührung in der Kälte oder bei 100° zersetzt und giebt auch weder in mit Kalkwasser versetztem H_2O_2 , noch mit Calciumhypobromit eine Fällung.

Bromwasser wird gleichfalls, auch bei längerer Einwirkung, nicht entfärbt, Chlor greift erst weit über 100° an. Eine über H_2O dem direkten Sonnenlicht eines Julitages ausgesetzte Mischung von CH_4 und Cl liefs keine Farben- oder Volumveränderung erkennen, wie besondere Versuche über die Chlorierung von Methan zeigten.

K_2RuO_4 wird langsam unter Abscheidung von Metall zersetzt. Wie allen Kohlenwasserstoffen gemeinsame, höchst empfindliche Reaktion besteht darin, dieselben in mit $KMnO_4$ -Krystallen versetzte konz. H_2SO_4 zu leiten. Hierbei tritt sofortige, durch Kalkwasser nachweisbare Kohlensäureentwicklung ein.

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Durch Glühen von Eisennitrat hergestelltes Fe_2O_3 wurde bei starker Erhitzung im Glasrohr über dem Bunsenbrenner langsam und unvollständig unter Bildung von etwas CO neben CO_2 durch I_4 zersetzt, Krystalle von J_2O_6 noch nicht bei der Dissoziations-temperatur, $AgCl$ und $AgBr$ bei 414° bez. oberhalb 439°, AgJ ist ohne Zersetzung flüchtig.²

Wird $NiCl_2$ in Naturgas von Murrysville erhitzt, so verwandelt es sich in eine fast farblose, schön krystallinische Masse, welche die Zusammensetzung des Ausgangsproduktes zeigt. Bei dunkler Rotglut tritt Reduktion unter Abscheidung von Kohle ein.

Äthan.³

Verhält sich gegen die genannten Reagenzien, gegen H_2SO_4 und MnO_4 dem Methan so ähnlich, daß eine eingehendere Untersuchung verflüssigt erschien. K_2RuO_4 wird sofort zu Metall reduziert. Auch

¹ Dargestellt nach GLADSTONE und TRIBE (vergl. Seite 220).

² H und CH_4 reduzieren also die Silberhalogenverbindungen in derselben Weise wie das Licht. Auch gegen dieses ist $AgCl$ am unbeständigsten, AgJ am beständigsten.

³ Darstellung siehe Seite 230.

J_2O_5 , $Ag_2Cr_2O_7$ und verschiedene Metalloxyde verhalten sich ebenso wie gegen CH_4 .

Propan.¹

Auch hier gilt das vom CH_4 gesagte. Mitunter ist, wie bereits betont, eine leichtere Oxydation zu beobachten, doch gelang es nicht, ein zur Unterscheidung von den übrigen Kohlenwasserstoffen geeignetes Reagenz aufzufinden.

Isobutan.²

Verhält sich wie die vorigen; unterscheidet sich jedoch, wie bereits bei dem Verhalten des Palladiumasbestes besprochen (vergl. Seite 221), durch niedere Verbrennungstemperatur.

Heptan.³

Verhält sich im allgemeinen wie Methan. Da auch selbst bei längerer Berührung mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff CeO_2 , OsO_4 , $AuCl_3$, $KMnO_4$ nicht angegriffen werden, so scheint das Heptan fast ebenso beständig wie CH_4 zu sein. —

Betrachtet man die Paraffine als analytische Gruppe, so bleibt, wie aus dem Mitgeteilten zu folgern, lediglich übrig, sie nach Entfernung der anderen absorbierbaren Bestandteile alle zusammen mittels Kupferoxydes zu H_2O und CO_2 zu verbrennen und auf die Feststellung der Natur der einzelnen Bestandteile zu verzichten.

Bei Abwesenheit freien Sauerstoffes lassen sich CH_4 und andere Paraffine durch Überleiten über Palladiumoxyd, das durch Erhitzen von Palladium an der Luft gebildet war, dadurch nachweisen, daß man die hierbei entstehende Verbindung von Palladium mit Kohlenstoff⁴ im Sauerstoffstrom verbrennt und die CO_2 nachweist.

¹ Darstellung siehe Seite 220.

² Darstellung siehe Seite 220.

³ Darstellung siehe Seite 221.

⁴ So hergestelltes Palladiumcarbid (vergl. GRAHAM-OTTO III, 995 und WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1892, 220) löst sich in Königswasser mit kampherähnlichem Geruche auf.

Olefine.

1. Reaktionen in Lösung.

z	1. Äthylen ¹	2. Propylen ²	3. Isobutylen ³	4. Trimethylen ⁴
	Reaktion 2. Klasse: Schnelle und vollst. Reduktion zu schwarzem Metall ohne Bildung von CO ₂ , sowohl in der Kälte als bei 100° ⁵	Unter schneller Absorption vollständige Reduktion. Mit indifferenten Gasen, wie N auch mit Luft, gemengt tritt keine CO ₂ -Entwicklung ein	Schnelle Reduktion: keine CO ₂	Reduziert ohne Bildung von CO ₂ , jedoch bedeutend langsamer als 1—3
	0	0 in der Kälte und bei 100°	0	0 in der Kälte und bei 100°
	Verhält sich wie 1): Es entsteht keine CO ₂ ; das Au fällt als braunes Pulver aus	Verhält sich wie Äthylen	Ohne CO ₂ -Bildung schnell in der Kälte und bei 100° reduziert	" "
+ s-H	Äußerst geringe Reduktion	—	—	—
	0	0	—	0 in der Kälte und bei 100°
,	Nach mehreren Tagen wird die Lösung, ohne daß Metall ausfällt, farblos	0	—	—
s	0 ⁶	0	0	0 in der Kälte und bei 100°
s	0	0	0	0
s +	0	0	0 ¹¹	0
	Schnell braun ⁷	Langsam braun	Braun	0
4				
)4 +	Schnell entfärbt	Schnell entfärbt	Schnell entfärbt	0
)4 = le SO ₄	Sofort CO ₂	Sofort CO ₂	Sofort CO ₂	Sofort CO ₂

Anmerkungen siehe Seite 239.

Reagens	1. Äthylen	2. Propylen	3. Isobutylen	4. Trimethylen
13) CrO_3	0	0	0	—
14) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + H_2SO_4	Weder in der Kälte noch bei 100° Farben- veränderung ⁹	—	—	—
15) OsO_4	Schnelle Reduktion zu schwarzem Pulver	Schnelle Reduktion zu schwarzem Pulver	Schnelle Re- duktion zu schwarzem Pulver	—
16) K_2RuO_4	Sehr empfindlich: Die Orangefärbung verschwindet, Metall wird abgeschieden	Spuren von Reduk- tion nach 24 Stunden	Leichte Re- duktion	Nach lang Berührung Spuren von Reduktion (Reaktion 3. Klasse)
17) Fe_2Cl_6	0 bei 100° und in der Kälte	0 bei 100° und in der Kälte	0	Nach 24 St den Spur von FeCl_3 (Reaktion 3. Klasse)
18) $\text{Ca}(\text{OBr})_2$ + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Keine Bildung von CaCO_3	0	0	0
19) $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_8$	0	0	0	0
20) Brom- wasser	Schnelle aber unvoll- ständige Absorption ⁹	Selbst bei längerer Berührung unvoll- ständige Absorption	Sofortige aber unvollstän- dige Wirkung	Äußerst lar- same Ein- wirkung
21) H_2O_2	Keine CO_2 ¹⁰	0	0	0
22) CeO_2 in H_2SO_4	—	0 in der Kälte und bei 100°	Schnell ent- färbt	0
23) H_2SO_4 konz.	0 in der Kälte, bei 100° schnelle Ab- sorption	Keine Absorption in der Kälte	0	0
24) J in KJ	—	—	Sofort ent- färbt	0
25) HgNO_3	0	—	Sofort unter Abscheidung eines grauen Pulvers von Metall zer- setzt. (Reak- tion 2. Klasse.)	0

Anmerkungen siehe Seite 239.

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Athylen soll Ag_2O reduzieren unter Bildung von Karbonat bei 40° .¹² Trockenes PdCl_2 wird bei ca. 140° , J_2O_5 unter Bildung von Jod bei ca. 270° reduziert. Propylen zeigt im ganzen dasselbe Verhalten, J_2O_5 zerfällt hier bei der Dissoziationstemperatur unter Bildung von CO_2 und J. Isobutylen giebt damit schon bei 89° dieselben Produkte und Trimethylen verhält sich wie Propylen.

Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß Olefine auch bei Temperaturen unter 100° durch eine große Beständigkeit

¹ Nach ERLÉNMEYER und BUNTE dargestellt (vergl. Seite 223) und durch dauernde Behandlung mit Schwefelsäure von Spuren Alkohol und Ätherdampf frei.

² Aus Allyljodid und Zink (siehe Seite 225).

³ Aus Isobutyljodid nach Seite 225 erhalten.

⁴ Aus Trimethylenbromid und Zn nach Seite 225 dargestellt und durch Schwefelsäure und verd. KMnO_4 -Lösung gereinigt.

⁵ Hierbei entsteht Aldehyd, was im Hinblick auf die Mitteilung BERTHELOT, *Compt. rend.* 118, 334, daß C_3H_4 durch CrO_3 -Lösung bei 120° in Aldehyd verwandelt wird, bemerkenswert erscheint. Ein eingehenderes Studium der Reaktion ist noch im Gange.

⁶ Gegen C_3H_4 und andere Olefine auffällig beständig. Selbst bei langer Fäulnis (3 Monate) tritt keine Reduktion ein.

⁷ Eine verdünnte KMnO_4 -Lösung verwandelt nach WAGNER (*Ber.* XXI, 30) Olefine in der Kälte in Glykole. Darstellungsmethode für letztere, aber in geeignetes Reagenz für die Kohlenwasserstoffe.

⁸ Nach CHAPMANN und THORPE (*Watts Dict.* 1. Suppl.-Bd., 602) wird CrO_3 -Lösung durch C_3H_4 reduziert. Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, demselben Ergebnis zu kommen. Die Farbe der Lösung wird nicht verändert, CO_2 nicht gebildet. Auch trat mit 10%iger CrO_3 -Lösung im Eudiometer trotz langer Berührung keine Kontraktion ein. Mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 , und bei 100° und unter Durchleiten, wurden ähnliche Resultate erhalten.

⁹ Bromdampf und C_3H_4 verbinden sich bekanntlich zu einer die charakteristischen Olefinreaktionen zeigenden öligen Flüssigkeit. Nach WINKLER (*Mitschr. anal. Chem.* 1889, 269) ist die Absorption unvollständig und die Kontraktion nicht der angewendeten Gasmenge entsprechend. Nach eigenen Versuchen gab aus Alkohol und $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, mittels Zinks bereitetes C_3H_4 nach längerer Fäulnis mit Bromwasser im Sonnenlicht einen beträchtlichen Rest, der beim Verbrennen mit CuO CO_2 und H_2O ergab. Ebenso verhält sich Propylen.

¹⁰ Nach BERTHELOT verwandelt H_2O , C_3H_4 in Glykol. Diese Umsetzung kommt dem Anschein nach für gasanalytische Zwecke nicht in Betracht.

¹¹ Nach PUCHOT aus Isobutylalkohol dargestelltes Isobutylen ergab mit ammoniakalischer Silberlösung einen weißen Niederschlag.

¹² DARVIDOWA, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1888, 442 R.

gegen Oxydationsmittel auszeichnen. Nur bei Anwendung festen Kaliumpermanganats und konz. H_2SO_4 entsteht sofort CO_2 . Statt Oxydationswirkung tritt bisweilen (z. B. bei Anwendung von verdünnter Permanganatlösung) Glykolbildung ein. Die nicht von CO_2 -Bildung begleitete Reduktion einer PdCl_2 -Lösung ist für Olefine, besonders für das am häufigsten in Gasgemischen vorkommende Äthylen charakteristisch.

Propylen, das sich im allgemeinen wie Äthylen verhält, scheint gegen AuCl_3 und K_2RuO_4 weniger beständig zu sein.

Isobutylene verhält sich wie Äthylen und Propylen, unterscheidet sich jedoch von diesen durch sein Verhalten gegen HgNO_3 , CeO_2 in H_2SO_4 und J in KJ.

Trimethylen ist ausgesprochen beständiger, als die drei übrigen geprüften Körper: OsO_4 , KMnO_4 und AuCl_3 , die durch dieselben reduziert werden, sind zu seiner Erkennung zu brauchen.

Acetylen¹ und Allylen.²

1. Reaktionen in Lösung.

Reagenz	Reaktionen	
	Acetylen	Allylen
1) PdCl_2	Rötlichbraune Fällung, keine Reduktion. Sehr empfindl.	Dunkelbraune, ähnliche Fällung, die unzersetzt aufbewahrt werden kann
2) PtCl_4	0 in der Kälte und bei 100°	0
3) AuCl_3	Sofortige Redukt. zu schwarzem oder schwarzblau gefärbt. Gold, das sich scharf von dem gewöhnlich rotbraun gefärbten unterscheidet. Dies hängt vermutlich mit der Art der Fällung zusammen	Langsame Reduktion zu sehr dunkelgefärbter Fällung

¹ Darstellung siehe Seite 225. Die von BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] X, 365) vorgeschlagene Methode, das Gas durch Durchschlagen eines Bunsenbrenners zu gewinnen, giebt bei Anwendung von Naturgas keine guten Resultate.

² Aus Propylenbromid und alkohol. KOH, Kochen mit letzterer, Absorption in ammoniakalischer Cu_2Cl_2 -Lösung und Zersetzen des ausgewaschenen gelben Niederschlages mittels HCl.

Eigenschaft	Reaktionen	
	Acetylen	Allylen
$\text{O}_2 + \text{KOH}$	In der Kälte 0. Bei 100° Spuren von Reaktionen	—
O_3	Sehr empfindliche weiße Fällung	Eine 10%ige Lösung koaguliert zu einer festen weißen in NH_3 löslichen Masse. Sehr empfindlich
$\text{O}_3 + \text{NH}_3$	Weisse, sehr gelatinöse Fällung. Eine 10%ige Lösung wird fest wie Stärke	0
	In der Kälte 0. Nach 1 Woche oder beim Kochen Reduktion	0 in der Kälte. Beim Kochen Ausscheid. von J
O_4	Sehr geringe Reduktion	Langsame Redukt. zu Metall
in H_2SO_4	Langsam entfärbt	0
O_4^3	Sofort braun	Sofort braun
$\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	„ gebleicht	„ gebleicht
KMnO_4 konz. H_2SO_4	„ CO_2	„ CO_2
O_7 H_2SO_4	In der Kälte und bei 100° keine Veränderung	0
	Sofort schwarzes Metall	Reduktion zu Metall
O_4 und $\text{SO}_4 + \text{NH}_3$	0	—
I_2	In 24 Stunden und in der Kälte deutliche Reaktion zu FeCl_2	Deutl. Bildung von FeCl_2
Br_2 Ca(OH)_2 $+ \text{Ca(OH)}_2$	Langsame Bildung von CO_2	Deutl. Bildung von CO_2
$\text{O}_2 + \text{KOH}$	0	0
Cy_{12}	0	0
KJ	0	0
O_3	Weisse Fällung	Weisse Fällung
$\text{O}_3 + \text{NH}_3$	Tiefroter Niederschlag ¹ von Acetylenkupfer	Kanariengelber, an der Luft gelbgrün werdender Niederschlag, der mit Säuren Allylen giebt

¹ HCl leicht löslich; giebt beim Kochen C_2H_2 . An der Luft dunkel

Reagens	Reaktionen	
	Acetylen	Allylen
25) CrSO_4	Soll nach ROSCOE-SCHORLEMMER, II, 2, 160, C_2H_2 absorbieren	—
26) HgCl_2	Dichte, weiße Fällung. Sehr empfindlich	Dichte, weiße Fällung. Sehr empfindlich

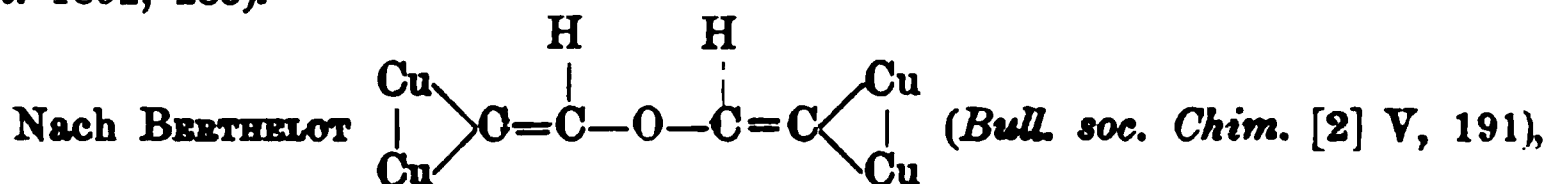
2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

Acetylen reduziert bei 90° J_2O_5 unter Bildung von J und CO. Abgesehen von den früher mitgeteilten Versuchen über das Verhalten gegen fein verteilte Metalle bei Gegenwart von Luft, wurden hier keine weiteren Versuche unternommen.

Ergebnisse.

Das gewöhnlich als Absorptionsmittel für Acetylen benutzte ammoniakalische Kupferchlorür ist zwar empfindlich, wirkt aber langsam und unvollständig: Es geht z. B. bei Anwendung einer ganzen Reihe von Woulffschen Absorptionsflaschen trotz Bildung des roten Niederschlages bei Eintritt einer jeden einzelnen Gasblase, doch noch unzersetztes Gas durch den Apparat. Silbernitrat ist am empfindlichsten und empfiehlt sich, da keine Oxydation der Verbindung eintritt, zur Prüfung auf C_2H_2 bei Gegenwart von O oder Luft, während die Kupferfällung infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit in der dunkel gefärbten Lösung weniger leicht wahrgenommen werden kann. KMnO_4 in konz. H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OBr})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, OsO_4 sind die einzigen sofort oxydierend wirkenden Körper. Überraschend ist die Indifferenz gegen J in KJ im Vergleich mit dem Verhalten des Isobutylens gegen dieses Reagenz (siehe S. 238).

braunschwarz und dann in Säuren unlöslich werdend. Man schliesse daher bei der Darstellung aus Acetylenkupfer und HCl die Luft aus. (KEISER, *Am. Chem. Journ.* 1892, 285).



nach KEISER $\text{Cu}_2\text{C}_2(\text{Ag}_2\text{C}_2)$.

² Nach WAGNER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1888, 3343) werden die höheren Acetylene ebenso wie Olefine durch neutr. KMnO_4 in Hydroxylverbindungen verwandelt.

Während AuCl_3 sofort reduziert wird, ist PtCl_4 gegen C_2H_2 erwarteten beständig.

Acetylen bietet in Bezug auf Intensität der Wirkung dem Acetylen gegenüber keinen Unterschied dar. Der Farbenunterschied der Kupferverbindungen beider ist nicht erheblich, wohl aber der Kupferverbindungen. Ammoniakalische Silberlösung giebt keine Fällung mit Acetylen, nicht mit Allylen. Die starken Oxydationsmittel wirken wie auf Acetylen ein. Ammoniakalische Kupferlösung absorbiert auch hier, selbst bei langem Schütteln, unvoll-

ständig. In verschiedenen Reihen der fetten Kohlenwasserstoffe sind die Kohlenwasserstoffe allgemein schwierig tiefer eingreifend zu oxydieren und in einigen Fällen Hydroxylverbindungen, höchst selten Kohlenwasserstoffe. Dies gilt auch vom Benzin, welches durch KMnO_4 in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CO_2 verwandelt wird.¹

Kohlenoxyd.

Reagenz	Reaktion
,	<p>Schnelle Reduktion unter Bildung von CO_2. Sehr empfindlich in stark sauren, wie in wässrigen Lösungen des trockenen Salzes. Bester Nachweis und Grundlage der bekannten quantitativen Bestimmungsmethode. Beim Erwärmen auf 100° lassen sich noch minimale Mengen CO in Luft nachweisen. Oft entsteht auf der Glaswandung ein dünner glänzender oder dunkelbrauner Überzug. — Die entstehende CO_2 ist durch Kalkwasser nachzuweisen, da auch Olefine reduzieren (Unterschied von Olefinen). Luft wird langsam durch PdCl_2 dann in Kalkwasser geleitet. Vergl. WINKLER (<i>Zeitschr. anal. Chem.</i> 1889, 269.) Über einen geeigneten Apparat zur quantitativen Bestimmung: ELLEN RICHARDS (<i>Amer. Chem. Journ.</i> 7, 143.)</p> <p>Ebenfalls äußerst wertvolles Reagenz, welches in der Kälte und bei 100° CO_2 giebt. Hierbei entsteht kein Metall, sondern unter Dunkelfärbung eine niedere Cl-Verbindung. Bei längerer Berührung (Tage oder Wochen) fällt das Metall mitunter unvollständig aus. Die Bildung der von PULLINGER (<i>Jour. Chem. Soc.</i> (1891), 598) beschriebenen Verbindung von CO und PtCl_4 ist für die Gasanalyse nicht zu benutzen.</p>

Reagenz	Reaktion
3) AuCl_3	Ebenso energisch wie PdCl_2 . Es bildet sich unter CO -Entwicklung, bei 0 und 100° braunes Metall
4) $\text{AuCl}_3 + \text{KOH}$ im Überschufs	Sehr empfindlich; sofortige Reduktion (Reaktion 1. Kl.)
5) AgNO_3	0
6) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$	Langsame Reduktion zu schwarzem, pulverigem Metall. Im Filtrat befindet sich, nach GRIESS nachweisbar, N_2O_5 (BERTHELOT, <i>Compt. rend.</i> 112, 597)
7) JrCl_4	Langsame Reduktion zu Metall
8) Rh_2Cl_6	0 in der Kälte. Bei 100° langsam reduziert (Reaktion 3. Klasse)
9) K_2RuO_4	Schnelle Reduktion zu schwarzem Metallpulver
10) $\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0 in der Kälte und bei 100°
11) KMnO_4	In neutraler, alkalischer und saurer Lösung leicht reduziert
12) CrO_3	Keine sichtbare Farbenveränderung, aber Bildung von Spuren von CO , (Reaktion 3. Klasse). Nach LEOWIE (<i>Lieb. Ann.</i> 162, 47) soll sogar so vollständige Oxydation eintreten, daß sich darauf eine Bestimmungsmethode gründen läßt
13) OsO_4	Schnelle Reduktion

H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, $\text{Ca(OBr)}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ wirken nicht ein, rauch. HNO_3 giebt CO_2 .

2. Reaktionen bei erhöhter Temperatur.

CO zersetzt krystallisierte J_2O_5 bei 90° unter Bildung von J und CO_2 .¹ Bei derselben Temperatur wirken höhere Olefine und auch Acetylen, Benzol und Alkoholdämpfe in gleicher Weise ein. Will man also nach dem von DE LA HARPE gemachten Vorschlage sich dieser Reaktion zur Prüfung von Luft auf einen etwaigen CO -Gehalt bedienen, so müssen die letzteren vorher entfernt sein.

KJO_3 wird bei 593° noch nicht reduziert.

Verhalten von Metallen gegen Kohlenoxyd.

Einige Metalle bewirken einen Zerfall im Sinne der Gleichung $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, so z. B. Nickel bei 350° , und zwar zersetzt hierbei

¹ DE LA HARPE, *Zeitschr. anal. Chem.* 1889, 391.

enge Menge von Metall ein beträchtliches Gasvolum. Auch bei 227° ebenso wirken.

adium verhält sich nach eigenen Versuchen folgendermaßen: adiumasbest in einem Porzellanrohr nach Verdrängung der Kälte in einem langsamen CO-Strom erhitzt wurde, sich bereits unterhalb Rotglut beträchtliche Mengen CO₂.

Verhalten einiger Oxyde gegen Kohlenoxyd.

noxyd soll nach BELL² bei 240°, nach HOWE³ bei 141° durch ziert werden. Jedenfalls wirken CH₄ und C₂H₆ erst bei viel Temperatur darauf ein.

onkalk giebt bei 200—220° mit CO unter Absorption des yds Natriumformiat. Nach MERZ und WEITH⁴ befördert Feuch-e Reaktion. Bei höherer Temperatur tritt dieselbe nicht 300° wird H frei. Die Ameisensäure kann durch Ausziehen tionsproduktes mit Wasser, Destillation mit Weinsäure und des Destillates auf Reduzierbarkeit ammoniakalischer Silber-achgewiesen werden. Das hierbei angewendete NaOH darf eine reduzierenden Substanzen enthalten.

serdampf oxydiert nach NAUMANN und PISTOR⁵ CO bei CO₂.

rkung von CO auf CH₄ bei hohen Temperaturen.

enge von CO und CH₄ sollen beim Durchleiten durch ein Porzellanrohr nach ODLING⁶ im Sinne der Gleichung $= H_2O + C_2H_2$ Acetylen geben. Als ein Gemenge von CO (ergas von Murrysville, Pa.) (mit 95.40 CH₄, 0.20 CO₂ und nach vollständiger Entfernung der CO₂ durch eine im Koks- zum Erweichen erhitzte, mit Knochenkohle gefüllte Por-re geleitet wurde, gab das austretende Gas nach dem mit Kalkwasser weder mit ammoniakalischer Kupferchlorür- noch mit Brom eine Reaktion. Es war also keine derartige iche Zersetzung eingetreten.

Unterscheidung von CO und Olefinen eignen sich be-

ID und QUINKE, *Chem. N.* 1890, 749.

L, *Chem. Erscheinungen beim Eisenschmelzen*, Seite 80, 81.

r. a. *Min. Journ.*, 50, 426.

. *deutsch. chem. Ges.* 1880, 718.

. *deutsch. chem. Ges.* 1885, 2894.

RTS *Dict.* I, 1111.

Chem. VI.

- 1) PdCl_2 . Nur CO wird in CO_2 , Äthylen in Aldehyd verwandelt. In beiden Fällen tritt Reduktion ein.
- 2) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ wird nur durch CO, nicht durch Olefine (bis C_4) zu Metall und Nitrit reduziert.
- 3) PtCl_4 giebt mit CO langsam CO_2 , unter teilweiser Zersetzung des Salzes, mit Äthylen keine Veränderung.
- 4) Rh_2Cl_6 durch CO, nicht durch C_2H_4 , langsam reduziert.

Isobutylen entfärbt CeO_2 in H_2SO_4 und J in JK; Trimethylen kann als gesättigter Kohlenwasserstoff nicht gut mit den ihm isomeren Olefinen zusammen vorkommen. Zu unterscheiden ist es von diesen durch seine Beständigkeit gegen neutr. KMnO_4 und OsO_4 ; überhaupt wirkt es stets unvollständiger und träger als diese auf Oxydationsmittel ein.

Schwefelverbindungen.

Kohlenoxysulfid.¹

Reagenz	Reaktion
1) PdCl_2	Sofort braunschwarze, flockige Fällung. Bei der Anwendung der geschilderten Darstellungsmethode ist leicht CO zugegen, die dann schwarze Fällung bewirkt
2) PtCl_4	Schwarze Fällung
3) AuCl_3	Sofort dunkel olivbraune Fällung
4) CuSO_4	Sehr langsam schwarze Fällung
5) $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$	Sofort schwarze Fällung

¹ Nach KLASON (*Ber.* 1887, 55 R., *Journ. pract. Chem.* 36, 64) durch allmählichen Zusatz von 50 ccm einer gesättigten KCyS-Lösung zu einer kalten Mischung von 290 ccm H_2SO_4 und 400 ccm H_2O , Erwärmen auf 30° und Behandeln des erhaltenen Gases mit 20% KOH, 25% Alkohol, Anilinlösung und Eisstücken dargestellt. — Auch nach GAUTIER aus Al_2O_3 und CS_2 bei hoher Temperatur zu erhalten. Zersetzt sich mit H_2O in CO_2 und H_2S , mit NaOH zu Na_2S und Na_2CO_3 , ist daher über Hg in trockenem Zustande aufzubewahren. — Zur Prüfung des Verhaltens gegen Reagentien muß der H_2S entfernt werden. FRESSENIUS empfiehlt hierfür (*Quant. Anal.* VI. Aufl.) mit CuSO_4 imprägnierten und getrockneten Bimsstein, nach eigenen Erfahrungen ist auf Watte mittels eines Pistills aufgeriebenes Quecksilberoxyd, das sich in einem Glasrohr befindet, hierfür besonders geeignet.

Reagenz	Reaktion
O_3	Schwarzbraune Fällung ¹
$O_3 + NH_3$	Sofort schwarzbraune Fällung
3	Langsame und unvollständige Fällung
$2 + NH_3$	Sofort unter vollständiger Zersetzung des Gases gelbe Fällung
3	Sehr langsam gelbe Fällung
$O_4 + HCl$	Sofort unter Bildung von H_2SO_4 (nicht S) entfärbt
$H_3 \cdot CO_2)_2$	Schwarz
1 in H_2O	Sofort H_2SO_4 ; kein S
O_6	Milchig weiß, allmählich schwarz
$H)_2$ in H_2O	Langsam schwarz
6	Deutliche aber unvollständige Bildung von $FeCl_2$
$2Cy_2$	Spuren von K_4FeCy_6
	Schnelle Reduktion
O_4	Sofort schwarz
in H_2SO_4	Sofort gebleicht

O , PbO , gef. $CuCO_3$, bas. $PbCO_3$ bleiben trocken im Glas-
t COS eingeschlossen selbst nach Monaten unverändert und
zur Absorption des H_2S verwendet werden. Trocken es Silber-
ird nicht, feuchtes sofort geschwärzt.

olge seiner leichten Zersetzbarkeit durch H_2O giebt COS im
nen dieselben Reaktionen wie H_2S , die gewöhnlich zum
s des letzteren angewendeten Reagentien können zur Unter-
ig beider Gase nicht benutzt werden.² Auf ammoniakalische
ösung, $AgNO_3$ und $PdCl_2$ wirkt COS etwas schneller als H_2S
rbei wird im Gegensatz zu dem Verhalten des letzteren

steht aus mit Ag verunreinigtem Ag_2S

	berechnet	gefunden	
Ag_2	87.06	91.15	90.95
S	12.94	8.70	8.75
	100	99.85	99.70

leiche Volumina beider Gase geben dieselbe Menge Ag_2S , CdS , CuS :
n also neben H_2S in der Analyse, nach dem für H_2S gewöhnlich ein-
nem Gange, nicht erkannt werden.

kein S ausgeschieden. Nach Überleiten des Gasgemenges über gelbes Quecksilberoxyd zeigt ein gelber Niederschlag in ammoniakalischer CdCl_2 -Lösung die Gegenwart von COS an.

Methylhydrosulfid und Methylsulfid. 1)

Reaktionen		
von	mit CH_3SH	mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
1) PdCl_2	In verdünnter oder konzentrierter Lösung zimtfarbener, flockiger, in HCl , HNO_3 , H_2SO_4 unlöslicher Niederschlag, der durch NaOH , NH_3 und Königswasser bei 100° kaum angegriffen wird. Sehr empfindlich.	In starker Verdünnung keine Veränderung. Eine 2%ige Lösung giebt eine orangefarbene, pulverige Fällung, die sich beim Kochen löst und beim Abkühlen in schönen roten, anscheinend monoklinen Krystallen, die dem Selenit sehr ähneln, wieder ausscheidet
2) PtCl_4	Gelbbraune flockige Fällung in verdünnter und konzentrierter Lösung. Verhalten gegen Lösungsmittel wie die Pd-Fällung.	Heller gelb, weniger als die Pd-Verbindung. Beim Erhitzen weniger löslich, aber doch krystallinisch werdend
3) HgCl_2	Sehr empfindlich. Weiße, flockige Fällung, die sich an der Luft und am Licht leicht schwärzt.	Sehr empfindlich. Weiße Fällung, die aus mikroskopischen, wahrscheinlich monoklinen, durchsichtigen Krystallen besteht
4) AuCl_3	Lichtgelbe, sehr voluminöse Fällung.	Gelber Niederschlag
Beide werden bei andauerndem Einleiten des Gases erst weiß und gehen dann wieder in Lösung.		

1) Darstellungsmethoden:

A. Durch Erhitzen von CH_3Cl (CH_3Br oder CH_3J) mit alkohol. KSH, welches sich in einem knieförmigen Rohr mit nach oben gerichteten Schenkeln befindet und während des Durchleitens des CH_3Cl über kleiner Flamme erhitzt wurde. Das austretende Gas wird in beschriebener Weise durch HgO von H_2S befreit und durch Eisstücke geleitet. Es enthält stets viel CH_3Cl (CH_3Br , CH_3J). CH_3Cl wirkt, da es als Gas eingeleitet werden kann, noch am besten; das flüssige CH_3J verursacht beim Zusetzen heftige Einwirkung. In beiden Fällen macht das sich ausscheidende schwerlösliche KCl und KJ die Arbeit sehr unangenehm.

Reaktionen		
von	mit CH_3SH	mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
5) Neutral. und ammoniakal. CuSO_4	Strohgelbe, in NH_3 unlösliche, schnell dunkelwerdende Fällung. Giebt mit $\text{HCl} : \text{Cu}_2\text{Cl}_2$	und CuCl_2 : 0
6) Cu_2Cl_2	Weisse, flockige Fällung: Verhält sich wie 5, ist nur beständiger.	Weisse, krystallinische, in HCl lösliche Fällung, die auf Zusatz von NH_3 wieder erscheint. Wird an der Luft braun
7) AgNO_3	Gelber, sich schnell färbender, in NH_3 löslicher Niederschlag.	Es tritt Bräunung, aber keine oder nur sehr geringe Fällung ein
8) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$	Wie 7.	0
9) CdCl_2	—	0
10) $\text{CdCl}_2 + \text{NH}_3$	Weisse, flockige, im Überschuss des Reagenzes und in H_2O etwas lösliche, an der Luft in CdS übergehende Masse.	Schwache, im Reagenz und in H_2O etwas lösliche Fällung
11) $\text{AsCl}_3 + \text{HCl}$	Milchige Trübung, die sich langsam als schweres Öl absetzt.	0

B. Nach der schönen Methode von KLASON (*Ber.* 1887, 3407) aus methylschwefelsaurem Natron und $\text{KSH}(\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{SO}_4 + \text{KHS} = \text{KNaSO}_4 + \text{CH}_3 \cdot \text{HS})$ durch Erwärmen der wässrigen Lösung dargestellt: 800 g KOH werden mit H_2S gesättigt und aus 500 ccm HCH_3OH bereitetes methylschwefelsaures Natron in gleichen Anteilen zugesetzt; das bei gelindem Erwärmen entweichende Gemenge von H_2SH und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ passiert zunächst eine leere Flasche und wird sodann in gekühlte NaOH geleitet: CH_3SH wird unter Bildung des Na-Salzes vollständig sorbiert, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ schwimmt als Öl auf der Flüssigkeit und kann durch Erhitzen ausgetrieben und in Dampfform zu den Reaktionen benutzt werden. Um zum Zurückhalten des H_2S mit Bleiacetat versetzte Lösung giebt, mit verd. H_2SO_4 zersetzt, CH_3SH . — Eine weitere von KLASON vorgeschlagene Reinigung ist für den vorliegenden Zweck überflüssig.

Methylhydrosulfid bildet über 6° ein Gas, welches so hartnäckig allen Gefässen u. s. w. mit entsetzlichem Geruch anhaftet, daß man nur im Freien damit arbeiten kann. In H_2O ist es unverändert in geringem Masse löslich und bildet mit Metalloxyden die wahren Mercaptane, auch mit Chloriden entstehen, an der Luft in Alkohol und Sulfid zerfallende Verbindungen.

C. Auch aus CH_3Cl und K_2S läßt sich $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ gewinnen: Farblose

Reaktionen		
von	mit CH_3SH	mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
12) $\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH}$	0	—
13) 6% KMnO_4 + HCl	Schnell entfärbt unter starker Erhitzung	Schnell entfärbt
	H_2SO_4 wird nicht gebildet	
14) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Strohgelbe, in Säuren und Alkalien unlösl., schnell schwarzwerdende Fällung	0
15) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$	Grüne Lösung	Sehr geringe Reduktion
	0 : H_2SO_4	
16) Br in H_2O	Schnell entfärbt	Schnell entfärbt. Beim Verdunsten krystallisierte Rückstand
	0 : H_2SO_4	
17) HgNO_3	Grauschwarze Fällung	Sehr dichte, grauschwarze Fällung
18) BiN_3O_9	Wird langsam schwarz	—
19) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in H_2O	" " "	0
20) $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ in H_2O	0	0
21) HgO in H_2O	Langsam erst grau, dann schwarz	0
22) Fe_2Cl_6	Schnelle Reduktion, ohne S und H_2SO_4	Deutliche, aber unvollständige Reduktion
23) $\text{K}_3\text{Fe}_3\text{Cy}_{12}$	Giebt Ferrosalz	Giebt sehr langsam Ferrisalz
24) OsO_4	Schwarze Fällung	
25) K_2RuO_4	Sehr langsame und unvollständige Reduktion	
26) H_2O_2	Keine H_2SO_4	
27) $\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Schnell entfärbt .	

Flüssigkeit, die bei 37° siedet. Giebt mit $\text{HgCl}_2:(\text{CH}_3)_2\text{S}$, HgCl_2 , mit gelbes $\text{PtCl}_4((\text{CH}_3)_2\text{S})_2$, das sich beim Stehenlassen oder Erwärmen in ein krystallisiertes Isomeres verwandelt (siehe ENEBUSEK, *Journ. pr. Chem.* [2] 38, Br giebt $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, Br_2 , $\text{O}:(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, überhaupt scheint Oxydation zu H_2SO_4 in Lösung ausgeschlossen (siehe RICHTER).

Reaktionen		
von	mit CH_3SH	mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
) JrCl_4	—	Gelbe, der des PtCl_4 ähnliche Fällung
) Gef. CuCO_3	} Schnell in gelbes Pulver verwandelt	} Bleiben, in H_2O suspendiert, unverändert
) PbO		
) Bleiweiß		
) PbCrO_4	—	
) Silberblech	Trocken oder in H_2O unverändert. Nach 3 Mon. Spur von Dunkelfärbung	Unverändert

Methylhydrosulfid unterscheidet sich durch seine zahlreichen Reaktionen von allen übrigen Gasen. Seine Metallverbindungen sind ebenso beständig, wie diejenigen des H_2S . Im Gegensatz zum Verhalten dieses wird es selbst durch starke Oxydationsmittel nicht in H_2SO_4 , sondern z. B. in Sulfonsäure, $\text{CH}_3\text{SH} + \text{O}_3 = \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, übergeführt. Sogar beim langsamen Überleiten über ein in einer Verbrennungsröhre schmelzendes Gemisch von Na_2CO_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder Na_2CO_3 und KNO_3 entstand kein Sulfat, sondern entwich noch zersetztes Gas.

Will man H_2S von CH_3SH trennen, so kann zur Absorption der ersteren ebenfalls das auf CH_3SH sehr langsam einwirkende HgO verwendet werden. Aus der HgO -Verbindung des CH_3SH wird dieses wieder, was besonders zu betonen ist, allmählich durch H_2S unter Schwarzfärbung des Körpers frei gemacht (auch die gelbe Blei- und Silber- und die weiße Cadmiumverbindung verhält sich ähnlich). Es befördert besonders bei Gegenwart von NH_3 die Verwandlung in Schwefelmetalle.

Die wässrige Lösung von CH_3SH giebt bei Abwesenheit von Alkalien und Säuren leicht mit Oxyden, Hydroxyden oder Karbonaten der Metalle beständigere Verbindungen.

Die Reaktionen mit AuCl_3 und AsCl_3 sind besonders zur Unterscheidung des Gases von H_2S wichtig (siehe Tabelle).

Mercaptan giebt Metallverbindungen, die löslicher als diejenigen des $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ sind (eine unlösliche Metallverbindung des letzteren wurde überhaupt nicht aufgefunden). Gegen AuCl_3 verhält sich Mercaptan dem $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ähnlich. Auch hier entsteht keine H_2SO_4 .

Kohlenoxysulfid läßt sich durch seine leichte Oxydierbarkeit leicht von beiden Gasen unterscheiden; H_2S kann von COS , wie gesagt, leicht durch gelbes HgO getrennt werden.

Zur Erkennung kleiner Mengen von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ kann folgender, allerdings noch nicht vollkommen genügender Weg eingeschlagen werden: Nach Durchleiten des Gases durch eine verdünnte, fast auf 100° erhitzte PdCl_2 -Lösung erhält man beim Verdunsten derselben monokline, charakteristische Krystalle. Tritt beim Einleiten die zimmtfarbene Verbindung von CH_3SH auf, so erhitzt man zum Kochen, filtriert von derselben ab und prüft das Filtrat in der angegebenen Weise durch Verdunsten (siehe Tabelle).

Sind H_2S und CH_3SH zugegen, so können sie durch NaOH entfernt werden, wobei man durch Erwärmen die gleichzeitige Kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ verhindert. Benutzt man hierbei eine alkalische Bleilösung, so erhält man beim Ansäuern derselben PbS .¹ Schliesslich kann CH_3SH sofort am Geruch erkannt werden.

Stickstoff.

Stickstoff ist zwar leicht durch Behandlung von Luft mittels Pyrogallol zu gewinnen, enthält jedoch nach TACKE² stets CO .³ FeSO_4 mit überschüssiger, alkalischer Citratlösung versetzt absorbiert den Sauerstoff zu langsam, besser wirkt nach eigener Erfahrung mit dicker Kalkmilch versetzte FeCl_2 -Lösung, weil sich hier beim Umschwenken des Gefäßes das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit grosser Oberfläche an den Gefäßswandungen verteilt.

Zu den folgenden Versuchen wurde Luft mit Pyrogallol geschüttelt und das restierende Gas durch eine zum Teil mit Cu (aus CuO und H), zum Teil mit CuO gefüllte Verbrennungsröhre geleitet.⁴

Stickstoffverbindungen entstehen in der Regel indirekt und sind für additive Reaktionen selten. Höchst interessant ist das von MERZ⁵ beschriebene direkte Verbindungsvermögen von auf Rotglut er-

¹ Siehe KLASON, a. a. O.

² *Arch. f. d. ges. Phys.* 38, 401.

³ Aus Pyrogallol und Alkali in den verschiedensten Verhältnissen bereiteter N enthält stets, wie durch sein Verhalten gegen PdCl_2 nachzuweisen war, geringe Mengen von CO .

⁴ Das hierzu dienende Cu muß nach LEDUC (*Compt. rend.* 113, 71) aus CuO und H bei möglichst niedriger Temperatur bereitet sein, da anderenfalls Kupferhydrid entsteht, welches den N verunreinigt. Arbeitet man mit der angegebenen Mischung, so wird dies vermieden.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1891, 3942.

ztem Magnesium mit Stickstoff zu einem Nitrid, das sich mit H_2O , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und NH_3 zersetzt, an trockener Luft aber beständig ist. Diese Reaktion hätte für die Gasanalyse nur dann Interesse, wenn sie sich auch andere schwierig zu entfernende Gase nicht beeinträchtigt würde. Schwefel und Sauerstoffverbindungen würden natürlich durch Magnesium zersetzt werden.

Als dasselbe mit Naturgas von ALLEGHENY (Okt. 1892) eine halbe Stunde zur Rotglut erhitzt wurde, bildete sich beim Liegen der Luft durch Geruch und Reaktionen nachweisbares NH_3 .¹

Sauerstoff.

Durch die Farbenveränderung von $\text{K}_2\text{FeFeCy}_6$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, alkalischer Pyrogallollösung, mittels Zinkstaub reduzierter Indigo- und Pyrogallol können Spuren von Sauerstoff in Gasgemischen leicht erkannt werden. Pyrogallol ist am empfindlichsten!

Das gleichfalls sehr empfindliche, sich infolge von Mn_2O_3 -Bildung braunfärbende $\text{Mn}(\text{OH})_2$ kann folgendermaßen verwendet werden:² Das Gasgemenge wird durch zwei hintereinandergeschaltete WULFFsche Flaschen geleitet, deren erstere mit NaOH , deren zweite mit MnCl_2 gefüllt ist. Nach dem Austreiben der Luft drückt man das Ableitungsrohr der ersten Flasche nieder und dadurch die NaOH -Lösung zum MnCl_2 , worauf sich bei Anwesenheit von O der braune Niederschlag bildet. Fügt man nun durch einen auf der zweiten Flasche angebrachten Tropftrichter Kaliumjodidlösung und Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich Jod aus, welches eventuell durch Thiosulfat titriert werden kann und minimale Quantitäten O erkennen läßt.

Die Methode ist bei Anwesenheit von Paraffinen, Olefinen, Acetylen, Allylen, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoffdämpfen anwendbar, H_2S und COS sind vorher aus einem Gemenge mittels ammoniakalischer Cadmiumchloridlösung zu entfernen, NH_3 dann durch SO_4 zurückzuhalten.

Bei kleinen Mengen arbeitet man mit dem Eudiometer, doch dann das Absorptionsvermögen der Lösungen für Sauerstoff bestimmend.

Nach v. D. PFORDTENS Vorschlag können mittels CrCl_2 und

¹ N verbindet sich auch mit Li und K direkt. OUVREAU stellte (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 1892, 104, R.) ein Lithiumnitrid mit 50.78% N her.

² Modifikation der WINKLERSchen Methode für die Bestimmung gelösten Sauerstoffes in H_2O (*Zeitschr. angew. Chem.* 1891, 105).

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ minimale Mengen von Sauerstoff durch Absorption bestimmt werden. Auch zur Erkennung eignet sich der Farbenübergang in Grün.¹

Rauchende Schwefelsäure soll nach B. LEAN² Sauerstoff lösen. Über die Auffindung großer Mengen Sauerstoff braucht hier nichts erwähnt zu werden.

Die erhaltenen Resultate sind so vielseitige, daß wohl der Anspruch berechtigt ist, daß bisher das qualitative Verhalten von Gasen nicht in genügender Weise untersucht worden ist. Die Mehrzahl der bisher erschienenen Arbeiten beschäftigt sich nur gelegentlich mit Reaktionen, die zur Entdeckung einzelner Gase oder Gruppen von Gasen führen können.

Sind auch nach Möglichkeit bei vorstehender Mitteilung alle Litteraturangaben berücksichtigt worden, so ist doch vielleicht eine oder die andere übersehen worden.

Den Herren R. B. CARNAHAM, GUSTAV MILLER und HENRY PHILLIPS, besonders aber Herrn HENRY WEED danke ich verbindlichst für ihre mir bei den mitgeteilten Versuchen gewährte Unterstützung.

¹ Die Lösung wird aus Cr_2Cl_6 und Zn bei Ausschluss der Luft bereitet.

² *Journ. chem. Soc.* 1892, 1880.

Allegheny, Pa, Western University, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1893.

Über einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes.

Von

H. ARCTOWSKI.¹

Es schien mir interessant, die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf Sulfide, Oxyde und Salze zu untersuchen und zwar bei verschiedenen Wärmegraden von der gewöhnlichen Temperatur an bis zu derjenigen der Dissoziation seiner Dämpfe. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde ich veranlaßt, etwas Quecksilberchlorid mit reinigtem Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr zu erhitzen. Da der Schwefelkohlenstoff eine endothermische Verbindung und besides nach den früheren Untersuchungen von E. FRÉMY² bei sehr hohen Temperaturen der energischste Schwefelüberträger ist, so glaubte ich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein Sulfchlorid zu erhalten, zumal da die Arbeiten von SCHLAGDENHAUFFEN³ gezeigt hatten, daß der Schwefelkohlenstoff bei ca. 200° aus einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid Quecksilbersulfid ausfällt.

Der Versuch war erfolglos. Das Rohr wurde 9 Stunden lang auf 130° erhitzt und enthielt dann noch immer vollkommen unverändertes Chlorid — der Schwefelkohlenstoff wirkte also bei der betzten Temperatur auf das Quecksilbersalz nicht chemisch ein. Interessant war aber, daß die festen Stückchen des Salzes sich in eine, sehr lange Nadeln umgewandelt hatten, welche die charakteristische Form des sublimierten Quecksilberchlorides zeigten. Das Salz ist also in Schwefelkohlenstoff löslich, in der Wärme leichter als in der Kälte, und bei der Temperatur von 130° scheint es sogar verhältnismäßig sehr löslich zu sein.

1. Über die Löslichkeit der Salze in Schwefelkohlenstoff.

Infolge dieser Beobachtung erhitze ich Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 bis zum Sieden, filtrierte annähernd gleiche Mengen dieser drei Lösungen und überließe

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers ins Deutsche übertragen von BAUMGÄRTEL-München.

² *Compt. rend.* 35, 27.

³ *Journ. Pharm. Chim.* [3] 29, 401.



sie der Verdunstung. Der Rückstand von HgBr_2 war gröfser, als der von HgCl_2 , und HgJ_2 zeigte sich in diesem Lösungsmittel merklicher löslich. Um einige quantitative Daten zu erhalten, reinigte ich den reinen Schwefelkohlenstoff des Handels nach dem Verfahren von SIDOT,¹ dann kochte ich nach den Angaben von GAY-LUSSAC² das Lösungsmittel mit einem grofsen Überschufs von Salz, stellte die Flaschen, welche die Lösungen enthielten, in ein Zimmer, welches die konstante Temperatur von 8° besafs, und schüttelte sie von Zeit zu Zeit. Nach einigen Stunden wurden die gesättigten Lösungen durch Glaswolle filtriert, in Kolben von 100 ccm Inhalt eingewogen, dann unter der Glocke im Vakuum verdunstet³ und die Kolben wieder gewogen. Man erhält in der Weise das Gewicht der gesättigten Lösung und dasjenige des gelösten Salzes, woraus sich direkt die Löslichkeit nach den Angaben von ÉTARD⁴ berechnen läfst.

Die so gefundenen Zahlen sind folgende:

100 Teile der gesättigten Lösung von	1. Versuch	2. Versuch	
HgCl_2 enthalten bei 8°	0.031	0.029	} Salz
HgBr_2 „ „ „	0.122	0.123	
HgJ_2 „ „ „	0.247	0.229	

Nach diesen sechs Bestimmungen erschien es mir von Interesse, eine ganze Reihe solcher Bestimmungen durchzuführen, um den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit dieser Salze kennen zu lernen. Diese Untersuchungen bilden den Gegenstand meiner folgenden Mitteilung. Ich möchte indes an dieser Stelle noch bemerken, dafs die Löslichkeit der Salze in Schwefelkohlenstoff, obgleich sie in den grofsen allgemeinen Lehrbüchern⁵ nicht erwähnt wird, doch nicht gänzlich unbekannt ist. So sagt DITTE:⁶ „Die Salze können

¹ *Compt. rend.* 69, 1303.

² Siehe ROUSSEAU, Propriétés générales des métaux et des sels (*Encyclop. chim.* A. III, fasc. 1, 228).

³ Man mufs sich vor Verlusten hüten; diese Operation beginnt immer mit einem leichten Aufkochen der Flüssigkeit, was Gelegenheit zum Verspritzen giebt.

⁴ ROUSSEAU, l. c. 230 und OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* (2. Aufl.) 1, 1052.

⁵ GRAHAM-OTTOS *Ausführliches Lehrbuch*; FRÉMY, *Encyclop. chim.* III: WÜRTZ, *Dict. de chimie*; SCHÜTZENBERGER, *Traité de chimie*; etc.

⁶ DITTE, *Leçons sur les métaux*. Paris 1891. I, 297.

h aufer in Wasser in Flüssigkeiten wie Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff lösen.“ Diese Thatsache ist auch von RETGERS¹ mitgeteilt worden.

Da es einerseits wohl bekannt ist, daß gewisse Halogenverbindungen von Metalloiden, wie S_2Cl_2 ,² Se_2Br_2 ,³ Se_2Cl_2 ,⁴ etc., sich in CS_2 lösen (er ist ihnen analog, ebenfalls eine Verbindung zweier Metalloide), und da andererseits eine Löslichkeitsbestimmung von $FeCl_3$ in demselben Lösungsmittel schon ausgeführt worden ist,⁵ so schien es mir interessant, zu prüfen, ob im allgemeinen die Salze auch in Schwefelkohlenstoff löslich wären.

Meine Versuche ergaben ein negatives Resultat.

Zuerst sei bemerkt, daß sich Calomel bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich löst, während Quecksilberjodür in sehr geringer Menge löslich zu sein scheint. Die Salze: KCl, KBr, KJ, K_2O_3 , K_2SO_4 , $KSbO_3$ sind absolut unlöslich; dasselbe gilt von: Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, $AgNO_3$, AgJ , $AgCl$, $MgSO_4$, CdJ_2 , $SnCl_2$, $PbCl_2$, PbJ_2 , CuJ , $ZnCl_2$, Cr_2Cl_6 , während Fe_2Cl_6 wohl ein wenig löslich ist und sogar dem Schwefelkohlenstoff eine schwach gelbe Farbe verleiht; Al_2Cl_6 ist im Gegen-
bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlöslich. $HgNO_3$ löst sich in kochendem Schwefelkohlenstoff in sehr beträchtlichen Mengen; $Pb(NO_3)_2$, welches in der Kälte unlöslich ist, löst sich ein wenig in der Wärme.

2. Bemerkungen über die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes.

Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes, wie ich sie schon seit einigen Monaten vornehme, geschieht ausschließlich nach dem Verfahren von SIDOT.⁶ Diese Methode (welche in einer einfachen Destillation nach gründlichem Durchschütteln mit Quecksilber besteht) hat den großen Vorzug, daß sie einfach ist und schnell durchgeführt werden kann; bei sorgfältigem Arbeiten erhält man leicht ein Produkt von absoluter Reinheit. Die von E. OBACH und L. FRIEDBURG⁷ vorgeschlagenen Reinigungsmethoden scheinen mir

¹ Diese Zeitschr. 3, (1893), 252.

² GRAHAM-OTTOS *Anorg. Chemie* (5. Aufl.) 1, 601.

³ „ „ „ „ 1, 792.

⁴ „ „ „ „ 4, 1486.

⁵ „ „ „ „ 2, 1275.

⁶ *Compt. rend.* 69, 1303.

⁷ GRAHAM-OTTO, *Anorg. Chem.* 5. Aufl. 4, 1553.

keinen Vorteil zu bieten, die von CLOËZ¹ empfohlene noch viel weniger. Über das Verfahren von SIDOT konnte ich folgende Beobachtungen machen: Es ist vorteilhaft, nur geringe Quantitäten Flüssigkeit bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Quecksilbermengen in einer nur zur Hälfte angefüllten Flasche zu schütteln. Diese Operation muß solange fortgesetzt werden, bis aller starkätherischer Geruch verschwunden ist. Dann dekantiert man und unterwirft die trübe Flüssigkeit einer langsamen Destillation. Das so erhaltene Produkt kann nicht längere Zeit in größeren Mengen, sogar über Quecksilber und vor Luft und Licht geschützt, aufbewahrt werden. Deshalb ist es vorzuziehen, das Präparat bei Bedarf stets frisch darzustellen.

3. Einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes.

Die so erhaltene prachtvolle Flüssigkeit hat einen sehr schwachen ätherischen, keineswegs unangenehmen Geruch.

Von Interesse war es, trotz der zahlreichen Versuche in dieser Richtung, den Siedepunkt des reinen Schwefelkohlenstoffes zu kontrollieren, da die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen sehr verschieden sind. Der Versuch wurde in einem gewöhnlichen, sehr großen Destillierkolben ausgeführt, dessen Hals mit einem Flanellmuff umgeben war, um die Kondensation der Dämpfe zu vermeiden. Der Kolben wurde in einem Wasserbad, das eine Temperatur von ca. 50° hatte, erwärmt und die Temperatur des Dampfes mit einem BECKMANNschen Thermometer gemessen, das nach einem Normalthermometer von BAUDIN in Paris graduiert war.

Der Siedepunkt wurde bei 756 mm Barometerhöhe gleich 46.27° gefunden. Diese Zahl ist mit der von REGNAULT gefundenen identisch. Indes muß ich bemerken, daß diese Temperatur sich nicht bis zum Schluß der Destillation gleichblieb — nach 20 Minuten äußerst regelmäßigen Kochens begann die Temperatur allmählich zu steigen, und als $\frac{1}{2}$ l der Flüssigkeit überdestilliert war, hatte sie 47.13° erreicht.

Man fragt nach dem Grunde dieser Erscheinung. Mir scheint, daß der absolut reine Schwefelkohlenstoff nur ein ephemeres Produkt ist. Nicht allein die Sonnenstrahlen² zersetzen ihn langsam,

¹ CLOËZ, *Oxydation des matières grasses végétales* 1866 und *Compt. rend.* 69, 1856.

² Zwei Reagensgläser, welche je 20 ccm reinen CS₂ enthielten, wurden zugeschmolzen und das eine von ihnen dem zerstreuten Tageslicht im Laboratorium ausgesetzt, während das andere in ein dunkles Zimmer gebracht wurde. Nach

auch die feuchte¹ Luft muß eine ganz besonders zerstörende Wirkung auf Schwefelkohlenstoff ausüben und eine, wenn auch nur schwache Steigerung der Temperatur² zersetzt ihn mit der Zeit.

Die Wärme hat eine um so stärkere Wirkung, je höher die Temperatur ist. Dieser Beginn der Zersetzung besteht wahrscheinlich in einer teilweisen Polymerisation, die von einer Schwefelausscheidung begleitet ist. Diese Produkte (von einer vielleicht unbestimmten Zusammensetzung) sind es, welche dem Schwefelkohlenstoff seinen üblen Geruch verleihen und seinen Siedepunkt erhöhen.

Verlauf von 5 Wochen hatte sich der Boden des ersten Reagensrohres mit einem leichten amorphen Bodensatz von orangeroter Farbe bedeckt; die Flüssigkeit hatte einen stark ätherischen Geruch angenommen und hinterließ beim Verdunsten im Vakuum einen Rückstand von 0.0003 g. Der vor Luft und Licht geschützte und bei einer Temperatur unter 12° aufbewahrte Schwefelkohlenstoff war in vollkommen reinem Zustande geblieben.

¹ Wenn man einige Kubikcentimeter von Schwefelkohlenstoff auf ein Uhrglas gießt, und diese in dem Wasserdampf, welcher sich aus einem Wasserbade entwickelt, der Verdunstung überläßt, kann man leicht beobachten, daß das vollkommen reine Produkt, unter diesen Bedingungen verdunstet, einen schmierigen, dicken, öligen Tropfen von schmutzig gelber Farbe als Rückstand zurückläßt, welcher beim vollständigen Eintrocknen etwas krystallinischen Schwefel hinterläßt. Andererseits kochte ich 20 Stunden lang Schwefelkohlenstoff mit Wasser in einem mit Kühler versehenen Kolben. Der Schwefelkohlenstoff blieb farblos, wurde aber übelriechend; der Rückstand war unbedeutend.

² Schwefelkohlenstoff, der 20 Stunden lang unter Abschlufs der Luft gleichmäßig gekocht wurde, erlitt keine Veränderung. Erhitzte man ihn aber in einem geschlossenen Rohr 16 Stunden lang auf eine Temperatur zwischen 160 und 180° C., so färbte er sich stark gelb und nahm einen sehr stinkenden Geruch an; im Vakuum verdunstet, hinterließ er eine schmierige bräunliche Masse (die kleine schwarze Flocken einschloß) und deren Geruch an verbrannten Kautschuk erinnert.

Lüttich, Institut de chimie générale, le 29. Janvier 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 12. Februar 1894.

Mitteilungen über Löslichkeitsverhältnisse.

Von

H. ARCTOWSKI.¹

Erste Mitteilung.

Mit einer Figur im Text.

Über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze in Schwefelkohlenstoff.

Die Erscheinung der Auflösung gehört zu den Vorgängen, welche am meisten studiert sind. Namentlich sind die Löslichkeitsbestimmungen Gegenstand sehr zahlreicher Arbeiten gewesen, indes hat man nur wenige allgemeine Schlüsse ziehen können, und allgemeine Gesetze, welche diese Erscheinung beherrschen, kennt man überhaupt noch nicht. Dieses hat meines Erachtens seinen Grund darin, daß das klassische Lösungsmittel, das Wasser, Anlaß zu Komplikationen giebt, die gegenwärtig wohl studiert sind, deren Existenz man jedoch nicht hat voraussehen können.

Das Studium über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf die Löslichkeiten ist bisher nur gestreift worden. Dieses Studium bietet jedoch ein ganz besonderes Interesse, namentlich was die Salze angeht, da man das Wasser thatsächlich nicht mehr als ein einfaches Lösungsmittel, welches keinen chemischen Einfluß auf das in Lösung gehende Salz ausübt, ansehen kann. So zeigen die zahlreichen Arbeiten von ARRHENIUS, VAN T' HOFF, OSTWALD und der ganzen modernen Schule, daß die Salze in genügend verdünnten wässerigen Lösungen in einem sehr hohen Grade elektrolytisch dissoziiert sind. Wenn andererseits in konzentrierten Lösungen die hydrolytische Dissoziation für Salze wie z. B. KCl nur wenig merklich ist, so ist sie nichtsdestoweniger dieselbe für Salze, die aus der Sättigung schwacher Säuren und schwacher Basen entstehen, und die Bildungswärme der Salze kann nach BERTHELOT² selbst als Maßstab ihrer relativen Beständigkeit bei Gegenwart von Wasser angenommen werden.

Die kryoskopischen Studien von RAOULT³ beweisen, daß die

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

² *Compt. rend.* (1890) 111, 135.

³ *Compt. rend.* 99, 915.

eisten Doppelsalze (z. B. die Alaune) sich in wässriger Lösung e einfache Gemenge der konstituierenden Salze verhalten. Unter esen Bedingungen knüpft das Interesse, welches die Löslichkeitsstimmungen der Doppelsalze in Wasser bieten können, an das adium ihrer Dissoziation an.

Ferner werden Salze, wie z. B. die Chloride von Sb, Ti d Bi schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig von einer gegenden Wassermenge zersetzt. Quecksilbersulfat, Wismutnitrat d andere Salze geben bei Gegenwart von Wasser Anlaß zu Gleichwichtszuständen¹ zwischen der Menge des gebildeten basischen lzes und der Menge der in Freiheit gesetzten Säure, die jedoch t der Konzentration und der Temperatur veränderlich sind. Für e vorerwähnten Salze ist die auf Kosten des Wassers und des lzes gebildete Säuremenge schon bei gewöhnlicher Temperatur trächtlich, und diese Menge wächst mit der Temperatursteigerung lserst schnell.

Wasser reagiert sogar lebhaft mit trockenem Aluminiumchlorid, d die Reaktionsprodukte sind Salzsäure und Thonerdehydrate, geangt mit Oxychloriden. Die Einwirkung von Wasser auf Ferrichlorid

weit weniger stark. Die Dissoziation des Eisenchlorids in Wasser r Gegenstand der bemerkenswerten Untersuchungen von GRAHAM, AN DE SAINT-GILLES, von DEBRAY², KREEKE³, G. WIEDEMANN⁴,

ROUSSEAU⁵, und es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, daß s Wasser beim Lösen des Chlorides auf dasselbe reagiert, und fs das Freiwerden von Salzsäure um so größer ist, je gesteigerter e Temperatur und je verdünnter die Lösung ist (d. h. je beträcht- her die Masse des Reagens ist). Die alkoholische Lösung³ dieses lzes scheint sich in dieser Hinsicht ganz anders als die wässrige lsung zu verhalten.

Noch ein Beispiel: die grünen Lösungen der Chromsalze sollen ch Untersuchungen von KRÜGER⁶, LOEWEL⁷, SIEWERT⁸ nur Ge-

¹ DITTE: Études relatives à la décomposition des sels sous l'influence de eu (*Annales de l'Ecole Normale Sup.* 1876).

² *Compt. rend.* 68, 913.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] 3, 286.

⁴ *Pogg. Ann.* [2] 9, 145.

⁵ *Compt. rend.* 110, 1032; 113, 543; 116, 188.

⁶ *Pogg. Ann.* 61, 218.

⁷ *Journ. prakt. Chem.* 37, 38.

⁸ *Ann. Chem. Pharm.* 126, 86.

menge basischer und saurer Salze sein, entstanden durch Zersetzung des normalen Salzes.

Man könnte noch zahlreiche Beispiele von Salzen anführen, deren wässrige Lösungen neben unzersetztem Salz beträchtliche Mengen seiner Dissoziationsprodukte enthalten. Ferner können wir, da diese Dissoziation (oder in anderen Worten diese doppelte Zersetzung zwischen Wasser und Salz) um so weitgehender ist, je mehr die Temperatur gesteigert wird, uns fragen, bis zu welchem Grade die Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze in Wasser an verschiedenen Punkten derselben Löslichkeitskurve untereinander vergleichbar sind. Bei beträchtlich dissoziierbaren Salzen können die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser also zur Zeit für die Aufstellung einer allgemeinen Löslichkeitstheorie von keinem Nutzen sein, da die wässrige Lösung in diesem Falle nur ein zusammengesetztes Gemenge von Körpern ist, von denen man meistens weder ihre Anzahl, noch ihre Natur, noch ihr relatives Verhältniss kennt.

Demgemäß kann man das Wasser nicht mehr als ein inaktives Lösungsmittel betrachten; es besitzt dissoziierende Wirkung auf die Salze, eine Wirkung, welche es weitgehend von einfachen Lösungsmitteln unterscheidet. Diese Thatsache kann uns zu dem Glauben bringen, daß die Erscheinung der Löslichkeit durch diese vom Wasser ausgeübte physikalisch-chemische Einwirkung in eigentümlicher Weise kompliziert werden kann — und es ist in der That so und zwar ganz besonders für die Lösung von Quecksilberchlorid¹.

Diese Betrachtungen haben mich bestimmt, ein vergleichendes Studium der Löslichkeiten, beispielsweise der Haloidsalze des Quecksilbers in einigen ihrer Lösungsmittel, zu unternehmen. Die bis jetzt erhaltenen experimentellen Resultate bilden den Gegenstand dieser ersten Mitteilung. Zunächst seien wenige Bemerkungen über das System der Aufzeichnungen vorausgeschickt.

1. Aufzeichnungen. Da diese Bestimmungen zu einem rein theoretischen Zweck durchgeführt wurden, ist es unumgänglich nötig, dieselben graphisch und in rationeller Weise wiederzugeben. Die

¹ ETARD: „Sur les composés organiques comme dissolvants des sels“ (*Compt. rend.* 114, 112). ETARD sagt: „Wasser löst HgCl_2 zwischen 0° und 120° gemäß einer Kurve. Von dieser Temperatur bis 150° finden sich die Punkte auf einer geraden Linie. Unglücklicher Weise können die Versuche nicht genügend weit fortgesetzt werden, denn jenseits 150° ist die Dissociation des Salzes so augenscheinlich, daß sich freies Chlor im Innern der Flüssigkeit bildet.“ — Ich werde in einer nächsten Mitteilung Gelegenheit haben, zu zeigen, daß sogar Eiswasser eine zersetzende Wirkung auf HgCl_2 ausübt.

Art und Weise, in welcher GAY-LUSSAC¹ die Löslichkeit ausdrückte, besteht im Gewichtsquotient $\frac{\text{Salz}}{\text{Flüssigkeit}}$. Dieser Ausdruck kann nach den schönen Untersuchungen von ETARD nur noch ein praktisches Interesse besitzen. Der Prozentgehalt ist in Wirklichkeit ein willkürlicher Wert, der nichts gemein hat mit den chemischen Proportionen, in welchen die Substanzen sich in ihren Lösungsmitteln lösen. Er sagt: „Nimmt man im Gegenteil die Menge wasserfreies Salz, die in 100 Teilen der Lösung enthalten ist, so hat man eine Linie, welche die Veränderung der gewichtsprozentischen Zusammensetzung dieser Lösung angiebt, das Verhältniß

$$\frac{\text{Salz}}{\text{Salz} + \text{Flüssigkeit}}.$$

Die so ausgedrückten Löslichkeiten werden durch gerade Linien dargestellt.“²

„Bei dieser Darstellungsweise der Löslichkeiten sind die Kurven für eine Vergleichung und chemische Erörterung zugänglicher, denn sie geben für jede Temperatur die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Flüssigkeit an, d. h. eine Analyse, die in jedem Punkte gewöhnlichen chemischen Analysen vergleichbar ist.“³

2. Die Bestimmungen. — Die einzelnen Löslichkeitsbestimmungen, um die es sich hier handelt, sind nach den Angaben ausgeführt, welche GAY-LUSSAC in seiner klassischen Abhandlung: „Sur la dissolubilité des sels dans l'eau“ vorgeschrieben hat. Ich habe mich auf 38 Beobachtungen beschränkt; innerhalb des Intervalles von -12° bis $+30^{\circ}$ wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Temp. $-10\frac{1}{4}^{\circ}$ C.; 100 g der gesättigten Lösung enthalten: 0.016 g HgCl₂, 0.049 g HgBr₂ und 0.103 g HgJ₂,

bei $-1\frac{1}{2}^{\circ}$			0.161 „ HgJ ₂ ,			
„ 0 ⁰	gefunden	für	HgCl ₂ =	0.019	0.019	0.019
„ „	„	„	HgBr ₂ =	0.087	0.086	0.088
„ „	„	„	HgJ ₂ =	0.174	0.171	
„ + 8 ⁰	„	„	HgCl ₂ =	0.031	0.029	0.027
„ „	„	„	HgBr ₂ =	0.122	0.122	0.117
„ „	„	„	HgJ ₂ =	0.247	0.229	0.199
„ + 13 $\frac{1}{2}$ ⁰	„	„	HgCl ₂ =	0.023	HgBr ₂ =	0.137 HgJ ₂ = 0.269
„ + 19 $\frac{1}{2}$ ⁰	„	„	HgCl ₂ =	0.045	HgBr ₂ =	0.182 HgJ ₂ = 0.315
„ + 25 ⁰	„	„	HgCl ₂ =	0.055	HgBr ₂ =	0.230 HgJ ₂ = 0.387
„ + 29 ⁰	„	„	HgCl ₂ =	0.061	0.062	
„ „	„	„	HgBr ₂ =	0.265	0.270	
„ „	„	„	HgJ ₂ =	0.443	0.427	

¹ *Ann. Chim. Phys.* [2] 11, 296.

² *Compt. Rend.* 104, 1614.

³ *Compt. rend.* 98, 993.

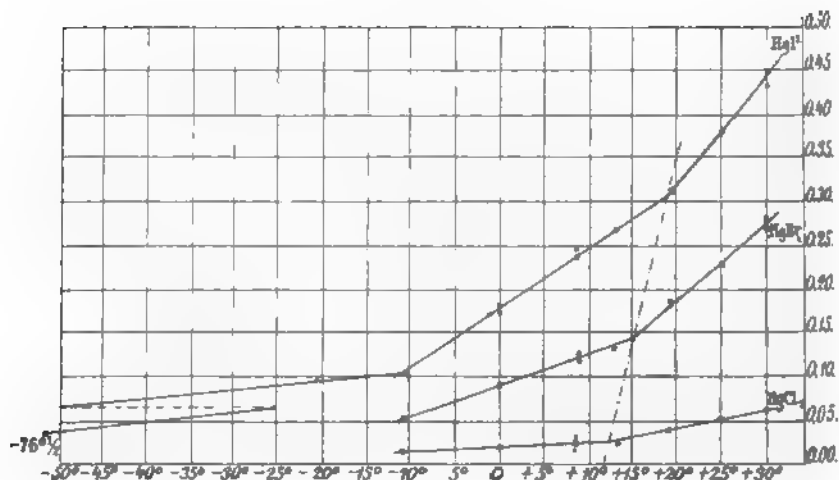
Ferner nahm ich zwei Kontrollbestimmungen bei sehr niedrigen Temperaturen vor:

$$- 21^{\circ} \text{C.} : \text{HgJ}_2 = 0.039$$

$$- 76\frac{1}{2}^{\circ} : \text{HgJ}_2 = 0.035$$

Hierdurch waren mir im Ganzen 24 Punkte gegeben, was genügt, um mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Löslichkeitslinien zu ziehen, wie sie in folgender Figur dargestellt sind.¹

**Löslichkeitslinien der Haloidsalze des Quecksilbers
in Schwefelkohlenstoff.**



Dieses Diagramm zeigt uns deutlich die Neigung der Punkte, sich auf geraden Linien anzuordnen; und die Übereinstimmung würde sicherlich eine vollständige sein, wenn die erhaltenen Zahlen fehlerfrei wären.

3. Allgemeine Resultate. — Es ist von Interesse, wie diese Bestimmungen darauf hinweisen, daß der Ausdruck von ETARD eine ganz allgemeine Regel zu verbergen scheint, welche charakteristisch ist für die Erscheinung der Lösung selbst.

Wenn es sich um die Lösung von SO_3^2 oder HCl^2 oder auch um die Lösung eines Salzes in Wasser handelt, so kann man sich leicht vorstellen, daß die Bildung beständiger Hydrate von bestimmter Zu-

¹ Da die Löslichkeiten sehr gering sind, so sind die Ordinaten verlängert, was indes keine Nachteile mit sich bringt.

² Vgl. MENDELEJEFF: *Grundlagen der Chemie* (Deutsche Auflage 1893) Seite 919—925; ferner S. U. PICKERING, A Study of the Nature of Sulfuric Acid Solutions, *Journ. chem. Soc.* (1890) 57, 64.

³ Vergl. MENDELEJEFF, *l. c.*, 488—491.

mmensetzung im Lösungsmittel selbst nur zwischen bestimmten Grenzen der Temperatur eintreten kann und muß. Man wird demnach von selbst zu der Annahme geführt, daß die geraden Linien die intermediären Stadien zwischen zwei einander folgenden Hydraten ausdrücken — daß mit anderen Worten jede dieser Linien die fortschreitende Dissoziation der molekularen Kombination, welche am vorhergehenden Beugungspunkte entstanden war, im Innern des Lösungsmittels selbst ausdrückt. Nach dieser Hypothese ist die Hydrate die Ursache der Beugungspunkte.

Aber der Schwefelkohlenstoff, zu dem z. B. Quecksilberjodid eine (molekulare) Verwandtschaft zu besitzen scheint, scheint nach eigenen Erfahrungen ein Lösungsmittel zu sein, in welchem die Löslichkeiterscheinungen von denselben Gesetzen beherrscht werden, wie die, welche die Löslichkeit von beispielsweise CaSO_4 ¹ in Wasser zeigen, wobei sich die Lösung unter Bildung von definierten Hydraten vollzieht.

Demnach wird beim Schwefelkohlenstoff wie beim Wasser zwischen gegebenen Grenzen der Temperatur die Löslichkeit durch eine gerade Linie ausgedrückt, d. h. innerhalb dieser Grenzen sind die Löslichkeitssteigerungen an den verschiedenen Punkten untereinander gleich und unabhängig von der beobachteten Temperatur; oberhalb dieser Temperatur jedoch findet eine Störung des Gleichgewichtes statt, die Löslichkeitssteigerung ändert sich schroff in ihrer Größe und wird dann bis zu einer bestimmten Temperatur von neuem konstant.

Aber, was sind in diesem Falle diese Beugungspunkte? Und warum charakterisieren sie die Erscheinung der Löslichkeit ganz ebenso gut bei Flüssigkeiten, welche sich Molekül für Molekül mit dem gelösten Körper verbinden können, als bei Lösungsmitteln, welche indifferent gegen die gelöste Substanz sind?

Ich bin zu der Ansicht gekommen, daß die definierten Hydrate, welche man aufserhalb des Wassers erhalten kann, nicht sowohl die Ursache dieser Beugungspunkte sind, als die Wirkung der Natur der Lösungserscheinung selbst. Nach dieser Hypothese wäre die Bildung von Molekülverbindungen zwischen der Substanz und dem Lösungsmittel die Ursache selbst ihrer Auflösung; somit kommen wir zu der Ansicht, daß jede Auflösung eine Verbindung ist: eine ganze Reihe sehr schwacher, definierter Molekularverbindungen, die

¹ TILDEN und SHENSTONE, *Phil. trans.* (1884).

um so reicher an Salz sind, je mehr die Temperatur gesteigert wird. Nur die Salze, welche imstande sind, zu molekularen Verbindungen mit dem Lösungsmittel Anlaß zu geben, wären in demselben löslich; man hat also in gleicher Weise Grund, von molekularer Affinität zu sprechen, welche wohl wesentlich verschieden ist von der atomistischen Affinität oder Sättigungsaffinität, da sie, im Gegenteil zu dieser letzteren, recht oft durch Analogie bedingt wird.

Unsere Tabelle zeigt einige ~~Eigentümlichkeiten~~, die hervorzuheben Interesse verdient. So ist das Jodid löslicher als das Bromid, und das Chlorid ist am wenigsten löslich; außerdem ist das Steigen der Löslichkeit des Bromids gleichmäßig intermediär, und da die des Jodids den größten Wert zeigt, so bilden die drei Linien Winkel, welche sich gegen die positive Seite der Tabelle hin öffnen. Es ist in der That interessant hervorzuheben, daß die Verlängerungen der drei Linien, welche die Löslichkeit von -10° bis gegen 15° ausdrücken, sehr merklich nach demselben Punkte hin zusammenlaufen; außerdem liegt dieser Punkt sehr nahezu auf der X-Achse, und wenn man um diesen Punkt als Centrum eine Kreislinie zieht, so stehen die Sinusse, welche von den Durchschnittspunkten ausgefällt sind, untereinander in dem Verhältnis von $\frac{24}{25}$; und es zeigt sich, daß das Verhältnis der Molekulargewichtsdifferenzen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das Verhältnis

$$\frac{\text{Br} - \text{Cl}}{\text{J} - \text{Br}} = \frac{80 - 35.5}{127 - 80} = \frac{22.3}{23.5}$$

ist. Andererseits liegen die drei Beugungspunkte auf einer geraden Linie. Ich bemerke noch, daß die beiden Löslichkeitsbestimmungen des Jodids bei -21° und -76° uns gestatten, die Linie zu verlängern, und es zeigt sich, daß diese Verlängerung die Abscissenlinie in der Nähe des Gefrierpunktes des Schwefelkohlenstoffes schneidet. Diese Thatsache ist recht bemerkenswert.

Da die Löslichkeit durch ein System von geraden Linien ausgedrückt wird, können wir, vermittelt einfacher graphischer Zeichnungen oder durch Rechnung, die Löslichkeit bei jeder gewünschten Temperatur, innerhalb unserer Untersuchungen, mit großer Genauigkeit bestimmen. Die folgende Tabelle umfaßt die so korrigierten Löslichkeiten, von 5 zu 5° genommen:

Löslichkeit der Quecksilber-Haloidsalze
in Schwefelkohlenstoff.

Temp.	HgCl ₂	HgBr ₂	HgJ ₂	
bei -10°	0.010	0.049	0.107	Teile Salz in 100 Teilen der gesättigten Lösung.
„ - 5°	0.014	0.068	0.141	
„ 0°	0.018	0.087	0.173	
„ + 5°	0.022	0.105	0.207	
„ +10°	0.026	0.122	0.239	
„ +15°	0.032	0.140	0.271	
„ +20°	0.042	0.187	0.320	
„ +25°	0.053	0.232	0.382	
„ +30°	0.063	0.274	0.445	

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß diese hier ausgesprochenen theoretischen Betrachtungen in gleicher Weise ihre Bestätigung finden in der graphischen Darstellung der Löslichkeit des Jodes in Schwefelkohlenstoff, eine Untersuchung, welche den Gegenstand meiner nächsten Mitteilung bilden wird. Gleicherweise behalte ich mir einige Betrachtungen über die Löslichkeiten und über die Lösungserscheinung im allgemeinen vor.

Es sei mir noch erlaubt, Herrn Professor W. SPRING meinen lebhaften Dank auszusprechen für die wohlwollende Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen entgegenbringt, — da mir seine tägliche Hilfe und seine guten Ratschläge von höchstem Nutzen sind.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 7. Februar 1894.

Eingegangen bei der Redaktion am 12. Februar 1894.

Nachweis und Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn.

Von

F. A. GOOCH und B. HODGE.¹

Die einfachste und schnellste Methode zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn für den gewöhnlichen Gebrauch beruht auf der bekannten Thatsache, daß heiße starke Salzsäure die Sulfide von Antimon und Zinn zu lösen imstande ist, während sie in nur sehr geringem Grade eine lösende Wirkung auf Arsentrisulfid ausübt. Leider indes genügt das zur völligen Lösung großer Antimonmengen notwendige energische Behandeln mit Salzsäure, um auch geringe Mengen von Arsentrisulfid mitzulösen², so daß die Methode für die allgemeine Analyse unvollkommen ist. KOEHLER³ hat ferner gezeigt, daß nur das Arsen gefällt wird, und zwar sehr vollständig, wenn Schwefelwasserstoff auf die Lösung von Arsen- und Antimontrioxydsalzen in 20%iger Salzsäure einwirkt; die Anwendbarkeit von KOEHLERS Behandlungsweise für den Nachweis des Arsens im gewöhnlichen Gang der Analyse ist jedoch dadurch beschränkt, daß die zu untersuchende Lösung mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von freiem Schwefel erzeugen darf, der eine Fällung von Arsentrisulfid verbergen oder irrtümlich für Arsentrisulfid gehalten werden kann. Die gemischten Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, welche, nach Entfernung der in Alkalisulfiden unlöslichen Sulfide, aus der Lösung durch Einwirkung von Salzsäure wieder erhalten werden, erfordern im Gang der Analyse zu ihrer vollständigen Lösung die Einwirkung eines Oxydationsmittels, was natürlich eine sofortige Benutzung von KOEHLERS Methode unmöglich macht. Könnte man jedoch ein einfaches Mittel zur Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels und gleichzeitigen Reduktion des Arsens und Antimons zur niederen Oxydationsstufe finden, so wäre die Probe auf Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Antimon und Zinn in heißer, halbkonzen-

¹ Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.

² ROSE-FINKENER, *Anal. Chem.* 2, 423.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 29, 192.

erter Salzsäure sicher und einfach. In einer früheren Abhandlung¹ dieses Laboratorium⁴ wurde eine Methode zur quantitativen Trennung des Arsens vom Antimon beschrieben, welche sich auf die Reduktion und Verflüchtigung von Salzen des Arsens durch die Einwirkung eines Salzsäurestromes auf die Lösungen bei Gegenwart von Jodkalium stützte. Diese Reaktion — die Reduktion des Arsens und Antimons und die Verflüchtigung des ersteren durch die gleichzeitige Einwirkung von Jodkalium und Salzsäure — haben wir nunmehr in einfacher Form zum schnellen Nachweis geringer Mengen von Arsen bei Gegenwart von Antimon und Zinn zu verwenden versucht. Wir haben den Einfluss wiederholter Destillationen in geringen Mengen konzentrierter Salzsäure auf Mischungen dieser Salze mit Jodkalium untersucht. Der von uns benutzte Apparat ist im wesentlichen der Destillationsapparat von MOHR, und besteht aus einem Kolben von 25 ccm, der durch einen Kautschukstopfen mit einem Pipettenrohr verbunden ist; letzteres ist am unteren Ende ausgezogen und taucht in ein Probierröhr, welches zu gleicher Zeit von einer zum Teil mit Wasser gefüllten Flasche gestützt und gekühlt wird. Das Pipettenrohr ist weit genug (etwa 0.7 cm im Durchmesser), um einer Blasenbildung darin vorzubeugen, und die Kugel, die etwa 20 ccm faßt, ist genügend groß, um die Flüssigkeit aufzunehmen, welche momentan durch zufälliges Abkühlen des Kolbens während der Destillation zurückgetrieben werden kann.

In den im folgenden verzeichneten Kontrollversuchen wurde das Arsen in Form von Arsensäure, welche zugleich mit 3 g Jodkalium in 5 ccm Wasser gelöst war, in den Kolben gebracht, und ein gleiches Volum konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1.20) hinzugefügt; die Destillation wurde bis nahezu zur Trockne fortgesetzt und das Destillat in 10 ccm einer Mischung von starker Salzsäure und Wasser (1:1) kondensiert. Das während der Destillation entwickelte Jod wurde durch Zusatz einer Lösung von Zinnchlorür in halbverdünnter Salzsäure zum Destillat entfärbt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet, um etwa vorhandenes Arsen zu fällen.

Der Rückstand im Kolben wurde mit 10 ccm stärkster Salzsäure übergossen und die Destillation wiederholt; das Destillat kondensierte man in diesem Falle jedoch in 10 ccm Wasser, damit der schließliche Säuregehalt der Flüssigkeit einer halb konzentrierten Säure entsprach und dieselbe somit nach dem Entfärben durch

¹ GOOCH und DANNER, *Amer. Journ. Sc.* 42, 308.

Zinnchlorür für die Arsenprobe mit Schwefelwasserstoff unmittelbar geeignet war. In gleicher Weise wurde der Rückstand mehrere Male behandelt, bis in dem Destillat kein Arsen mehr auftrat.

Das Resultat von Versuch 1—5 zeigt, daß vier einander folgende Destillationen mit je 10 ccm der stärksten Salzsäure genügen, um 0.01 g Arsen vollständig ins Destillat überzuführen, während eine einzige Destillation zu genügen scheint, um alle Arsenmengen unter 0.003 g zu verflüchtigen.

Versuche 6—9 wurden in ähnlicher Weise mit Antimon, welches man als gereinigten Brechweinstein anwandte und vor der Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung oxydierte, entweder allein oder zugleich mit Arsen angestellt; dieselben zeigten, daß Antimon in den Rückständen noch nachweisbar ist, auch wenn nicht mehr als 0.0001 g Antimon ursprünglich hinzugefügt waren; immerhin war deutlich sichtbar, daß ein Teil des Antimons in das Destillat übergehen kann, wenn viel davon im Destillierkolben vorhanden ist. Benutzt man große Antimonmengen, so kann das Auftreten der rotbraunen Dämpfe von Antimontrijodid im Destillationsrohr in der That als ein recht gutes Anzeichen dafür dienen, daß die Konzentration nicht fortgesetzt werden soll; denn das Antimontrijodid kann, wenn es in größerer Menge in die Vorlage gelangt, dem Destillat eine Färbung verleihen, welche durch das zum Entfärben des Jods benutzte Zinnchlorür nicht verschwindet und welche es nötig macht, später nach einem Niederschlag von Arsentrisulfid in einer Flüssigkeit von der gleichen Farbe zu suchen. Die verflüchtigte Antimonmenge scheint der vorhandenen Menge proportional zu sein; leitet man die Destillation richtig, so hinterbleibt genug Antimon zum Nachweis im Rückstand, wenn es ursprünglich in nachweislicher Menge vorhanden war.

Das Resultat ähnlicher Behandlung von Zinn allein, sowie von Zinn und Arsen ist in Versuch 10—15 angeführt und ergibt deutlich, daß es wie Antimon unter diesen Bedingungen ins Destillat übergehen kann, jedoch stets zum Nachweis genügend Zinn im Rückstand verbleibt, wenn die ursprünglich angewandte Menge nachweisbar war.

Als H_3AsO_4 angewandtes Arsen. g	Als H_3SbO_4 angewandtes Antimon. g	Als $SnCl_4$ angewandtes Zinn. g	Fällung durch H_2S in einander folgenden Destillaten.	Fällung durch H_2S in dem in Wasser gelösten Rück- stand.
0.0001			{ I gefunden II keine	keine
0.0033			{ I gefunden II keine	keine
0.0050			{ I-III gefund. IV keine	keine
0.0100			{ I-IV gefunden V keine	keine
0.1000			{ I-VII gefund. VIII keine	keine
	0.0001		I keine	deutl. Färbung
0.0050	0.0001		{ I-IV gefunden V keine	deutl. Färbung
0.0001	0.4		{ I gefunden II keine	bedeutend
0.0100	0.4		{ I-IV gefunden V keine	bedeutend
		0.0001	I keine	deutl. Färbung
0.0100		0.0001	{ I-IV gefunden V keine	deutl. Färbung
0.0001		0.0005	{ I gefunden II keine	deutlich
0.0100		0.0005	{ I-IV gefunden V keine	deutlich
0.0001		0.5	{ I gefunden II keine	bedeutend
0.0100		0.5	{ I-IV gefunden V keine	bedeutend

Somit ergibt sich, daß eine einzige Destillation, die sich leicht 5 Minuten vollenden läßt, genügt, um das Vorhandensein von 0.001 g Arsen bei Gegenwart von etwa 0.4—0.5 g Antimon oder Antimon nachzuweisen.

Ferner ist ersichtlich, daß sich Arsenmengen von nicht über 0.03 g durch eine einzige Destillation vollständig aus dem Rückstand entfernen lassen. Sollen größere Arsenmengen entfernt und das Antimon und Antimon frei von diesem Element erhalten werden, so ist sich dieses durch genügend oft wiederholte Destillation erreichen. Oder bleibt nach der ersten Destillation nur ganz wenig Arsen zurück, so kann man zum Ziele gelangen durch Auflösen

des Rückstandes in halbverdünnter Salzsäure, Entfärben des Jods mit genau der erforderlichen Menge schwefliger Säure oder Natriumthiosulfat (da die Anwendung von Zinnchlorür hier ausgeschlossen ist) und Einleiten von Schwefelwasserstoff.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College. New-Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1894.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

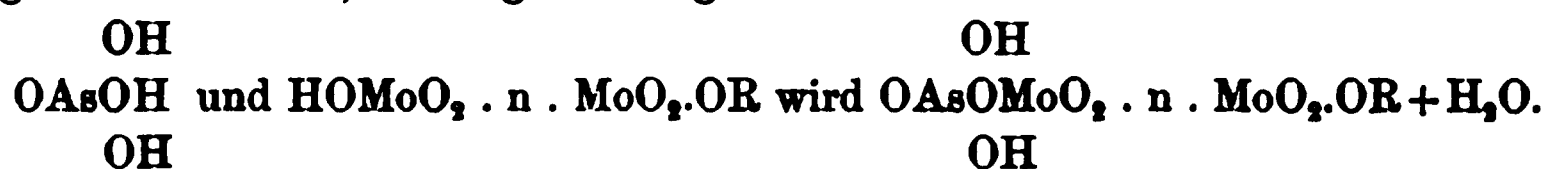
CARL FRIEDHEIM.

(X. Mitteilung.)

Über Kondensationsprodukte von Alkaliphosphaten oder -arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und über solche von Nitraten mit Sulfaten.

(Experimentell bearbeitet von J. MOZKIN.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Arsenomolybdate habe ich die Ansicht entwickelt, daß diese und zahlreiche andere sog. komplexe Verbindungen, die zwei Säuren, oder außer diesen noch Basis enthalten, durch Zusammentreten der Komponenten unter Austritt von Wasser, durch Kondensation, entstehen, daß also die Fähigkeit, beispielsweise der Molybdänsäure, sich bei Gegenwart von Basis mit Arsensäure zu verbinden, davon abhängt, daß saure wasserstoffhaltige Molybdate, sei dies in fester Form oder in Lösung, existenzfähig sein müssen, also ganz allgemein aus



Dadurch, daß sich dieser Vorgang gleichzeitig mit verschiedenen Hydroxylgruppen der Arsensäure abspielen, daß ferner ein Teil der wasserstoffatome dieser durch Metall vertreten sein kann, werden die mannigfaltigsten Verbindungsformen der drei Körper zu Stande kommen können.

Es ist klar, daß die Anzahl der auf diesem Wege entstehenden, bisher durchweg als „komplex“ bezeichneten Verbindungen um so größer sein wird, je mehr saure Salze die betreffende Metallsäure zu bilden im Stande ist, und so sieht man denn auch in der That, daß Wolframsäure und Molybdänsäure, welche ja in hervorragendem Maße diese Eigentümlichkeit besitzen, auch die größte Anzahl sog. komplexer Verbindungen bilden: Erinnert sei nur an die Phosphor- und Arsenwolframate und -molybdate, welche wohl die verschiedenartigsten Verbindungsformen aller hier in Betracht kommenden Körper aufweisen. —

Ist nun die Eigentümlichkeit, jene „komplexe“ Verbindungen zu geben, durch die Fähigkeit, saure Salze zu bilden, bedingt, so

mufs dieselbe allen mehrbasischen Säuren zukommen und es mufs zwischen Zahl der entstehenden „komplexen“ Körper und Anzahl der sich von jenen ableitenden sauren Salze ein Abhängigkeitsverhältnis bestehen.

Die demnach a priori möglich erscheinende Kombinierbarkeit aller möglichen mehrbasischen Säuren mufs also nach ganz bestimmten Regeln und Gesetzen erfolgen!

Trotzdem sich die Zahl der hierher gehörenden Verbindungen, man kann sagen von Tag zu Tag, vermehrt, ist ein Versuch, allgemein gültige Gesetze für ihre Zusammensetzung und Bildung aufzustellen, früher nie unternommen, ja als zur Zeit verfrüht bezeichnet worden¹ und doch mufs sich durch eine systematische Durchforschung zusammengehöriger Gruppen sog. komplexer Verbindungen eine derartige Erkenntnis schaffen lassen.

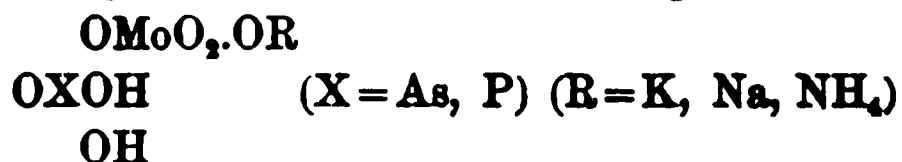
Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, ist bei den im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen mit der Durchforschung solcher Verbindungen, die zwei Säureanhydride X_2O_5 und XO_3 enthalten, fortgefahren und zunächst versucht worden, an Stelle von WO_3 und MoO_3 , der sozusagen par excellence zur Bildung komplexer Verbindungen befähigten Säureanhydride, die mit ihnen ja vielfache Analogieen aufweisende, aber eine bei weitem geringere Zahl saurer Salze bildende Chromsäure mit Phosphorsäure und Arsensäure zu kombinieren.

I. Abschnitt.

Verbindungen, die Arsensäure und Chromsäure enthalten.

A. Kalihaltige Verbindungen.

In den vorangegangenen Abhandlungen ist gezeigt worden, dafs sich sowohl von der Arsensäure als der Phosphorsäure aufser den bisher bekannten sehr komplizierten Verbindungen mit hohem Molybdänsäuregehalt ganz einfach zusammengesetzte Körper



ableiten, welche entstehen aus

1 Mol. RH_2XO_4 und 1 Mol. $MoO_3(R_2O, X_2O_5$ und $2MoO_3)$
oder aus

1 Mol. $RHMoO_4$ und 1 Mol. $H_3AsO_4(R_2O, 2MoO_3$ und $X_2O_5)$.

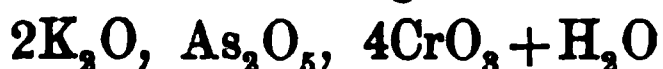
¹ Vergl. KEHRMANN, diese Zeitschr. 1, 441.

Es mußte zunächst von Interesse erscheinen, die Dartellung analog zusammengesetzter chromsäurehaltiger Körper zu versuchen.

Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4
 $(\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{CrO}_3)$.

Dampft man die gemischte wässerige Lösung von 1 Mol. CrO_3 und 1 Mol. KH_2AsO_4 auf dem Wasserbade bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein, nimmt mit so viel Wasser auf, daß eine kalt-gesättigte Lösung vorliegt und läßt die tiefrote Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so entsteht zunächst Kaliumbichromat, sodann scheiden sich harte, glänzende Krystallkrusten von der Farbe des Kaliumbichromats aus, welche durch Centrifugieren und Abpressen von der Mutterlauge befreit und an der Luft getrocknet wurden.

Sie haben die Zusammensetzung



Berechnet		Gefunden:					
für:		1.	2.	3.	4.	5.	6.
$2\text{K}_2\text{O}$	22.43	22.37	22.06	22.54	22.55	22.30	22.47
As_2O_5	27.46	27.74	29.15	27.51		27.10	27.00
4CrO_3	47.97	47.70	47.28	47.67		48.03	48.44
H_2O	2.14						

Die hinterbleibende nicht zur Krystallisation zu bringende Mutterlauge enthält einen bedeutenden Überschufs an Arsensäure.

In entsprechender Weise verlief

Die Einwirkung von 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auf 1 Mol. As_2O_5 .
 $(\text{K}_2\text{O}, 2\text{CrO}_3, \text{As}_2\text{O}_5)$

Die in gleicher Weise wie bei Versuch 1 zusammengebrachten Körper ließen zunächst $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sodann die neue Verbindung, jedoch wasserfrei, also als



auskrystallisieren:

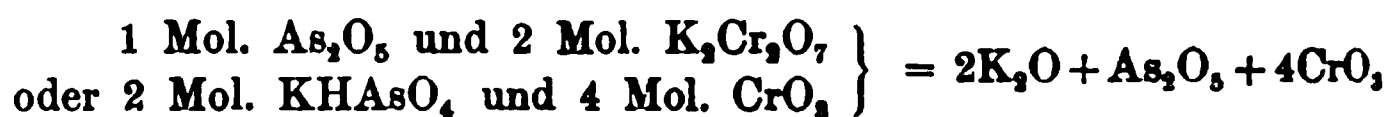
Berechnet		Gefunden:	
für:		1.	2.
$2\text{K}_2\text{O}$	22.92	22.72	22.52
As_2O_5	28.04	28.21	28.30
4CrO_3	49.02	49.12	49.17

Die rotgefärbte Mutterlauge enthält wieder viel überschüssige Arsensäure.

Es gelingt also nicht, auf diesem Wege einen den oben erwähnten molybdänsäurehaltigen analog zusammengesetzten Körper

K_2O , As_2O_5 , 2CrO_3 zu gewinnen: Gleichgültig vielmehr ob $2\text{KH}_2\text{AsO}_4$ und 2CrO_3 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $2\text{H}_3\text{AsO}_4$ aufeinander einwirken, stets krystallisiert zunächst $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sodann die Verbindung $2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 4CrO_3 (mit wechselndem Wassergehalt) aus: dieselbe bildet sich somit stets dann, wenn die Elemente von einem Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und mehr als zwei Molekülen H_3AsO_4 in der Lösung vorhanden sind und demgemäfs ist

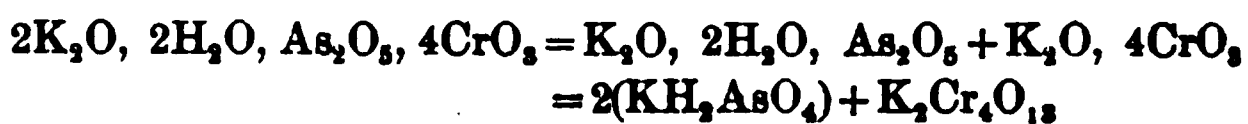
die direkte Darstellung von $2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 4CrO_3 nicht möglich, wenn man die Komponenten in dem Verhältnis, wie sie in der Verbindung vorhanden sind, sei dies nun in Gestalt von



zusammenbringt: Stets krystallisiert wieder Kaliumbichromat aus und erst darauf entsteht die neue Verbindung. (Analysen 3 und 4.) Arbeitet man aber von Anfang an mit einem Überschufs von Arsensäure, läfst man auf 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z. B. 2 Mol. As_2O_5 ($2\text{K}_2\text{O}$, $4\text{As}_2\text{O}_5$, 4CrO_3 einwirken, so bildet sich ohne Bildung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ glatt $2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , $4\text{CrO}_3 + x \text{ aq}$ während der Überschufs an Arsensäure in der Mutterlauge verbleibt. (Analysen 5 und 6).

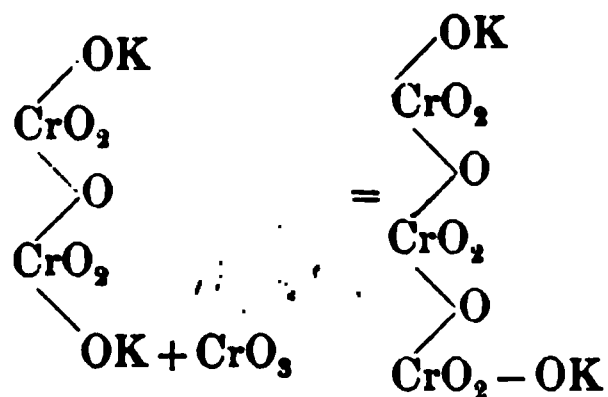
Konstitution und Eigenschaften von $2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , $4\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Der neue Körper kann kein Doppelsalz von Kaliumarsenat und Tetrachromat sein, da er dann mindestens 2 Mol. H_2O enthalten müfste:

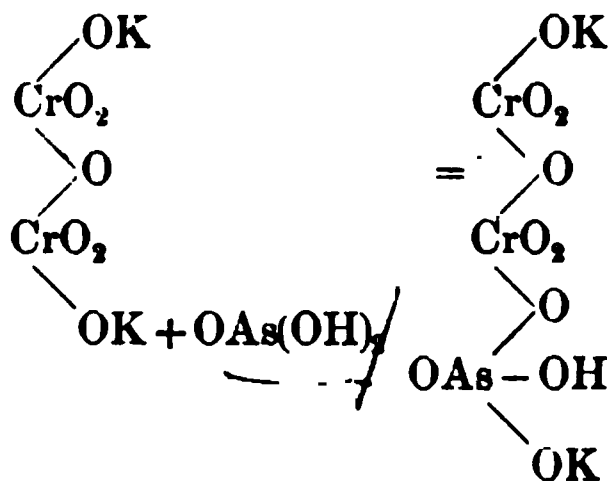


Wenn nun, wie gezeigt, CrO_3 auf KH_2AsO_4 unter Bildung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ einwirkt, dem Arsenate also Basis entzieht, wird zunächst unzersetztes KH_2AsO_4 in der Lösung verbleiben, bei weitergehender Konzentration derselben schliesslich jedoch alles Kali in Chromat übergeführt werden können: Da nun in der Lösung auf K_2O stets 2CrO_3 vorhanden sind, kann hierbei nur $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entstehen: es müssen also schliesslich in der Lösung von Versuch 1 dieselben Versuchsbedingungen wie bei Versuch 2 vorliegen, d. h. mehr als 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zur Einwirkung gelangen.

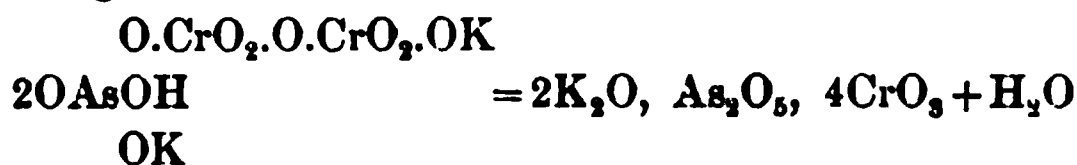
Die Reaktion zwischen beiden Körpern kann nun nicht anders verlaufen, als wenn irgend eine andere Säure, z. B. Chromsäure, selbst, auf $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ einwirkt: Wie hierbei nach der Gleichung



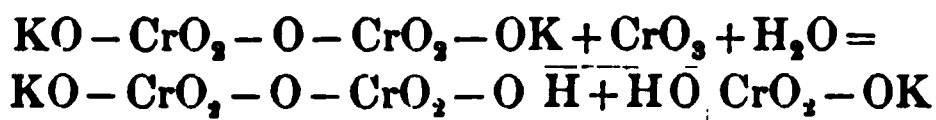
Trichromat gebildet wird, entsteht im vorliegenden Falle wie folgt



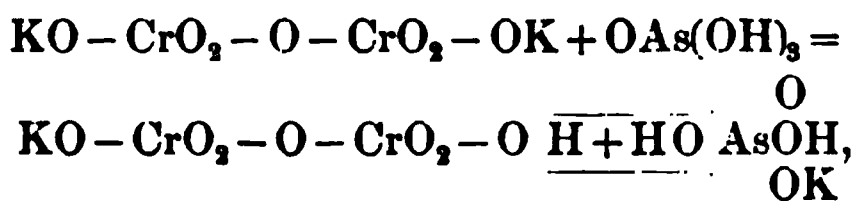
1 Körper, der ein Kaliumtrichromat ist, in welchem ein Chromurerest durch den der Arsensäure vertreten ist: Das ist aber die neue Verbindung, denn es ist,



Wie das Trichromat nur bei Anwendung überschüssiger Chromsäure entsteht,¹ bildet sich das „Kaliumdichromarsenat“ nur bei Anwendung überschüssiger Arsensäure, und, wie man sich die Bildung des Trichromats als Kondensationsvorgang



denken kann,² so auch diejenige des neuen Körpers



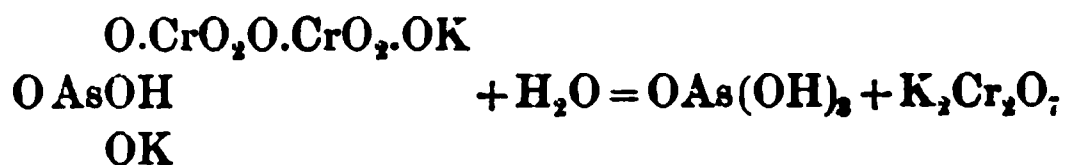
welchem somit ein Kondensationsprodukt des in fester Form bekannten $\text{HO} - \text{CrO}_2 - \text{O} - \text{CrO}_2.\text{OK}$ mit KH_2AsO_4 vorliegt.³

Die Analogie beider Körper geht aber noch weiter: Versucht man die neue Verbindung umzukrystallisieren, so bildet sich zunächst Kaliumbichromat: Sie zerfällt also im Sinne der Gleichung

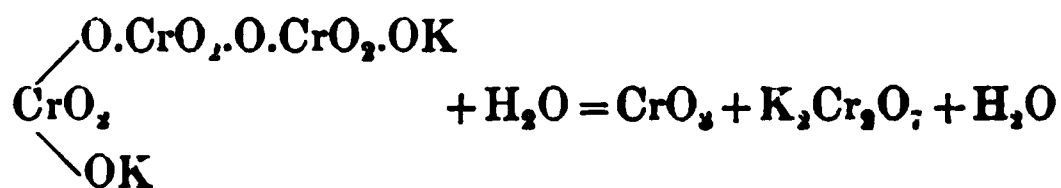
¹ Vergl. E. JÄGER und GERH. KRÜSS, *Ber.* 22, 2035, 2040.

² Vergl. GRAHAM-OTTO-MICHAELIS 2, 2, 1083.

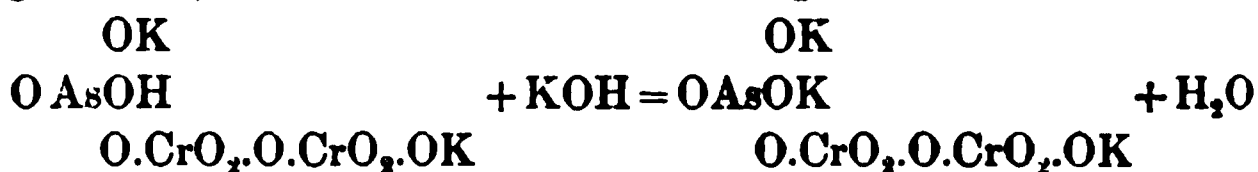
³ In wässriger Lösung giebt, wie OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78, hingewiesen hat, CrO_3 das Hydrat $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



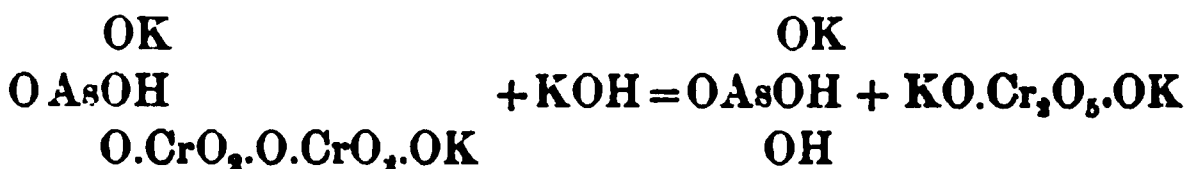
und erst, wenn sich die Mutterlauge genügend an Arsensäure angereichert hat, also die oben besprochenen Versuchsbedingungen wieder hergestellt sind, bildet sich der Körper zurück, genau so wie das reine Trichromat, welches, schon beim Benetzen mit Wasser,¹ sich wie folgt zersetzt:



Für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution und für die dadurch zum Ausdruck gebrachte Annahme, daß zur Existenz der Verbindung die Gegenwart des zweiwertigen sauren Restes OAsOH notwendig ist, spricht ferner ihr Verhalten gegen Basen: Es gelingt nicht, im Sinne der Gleichung



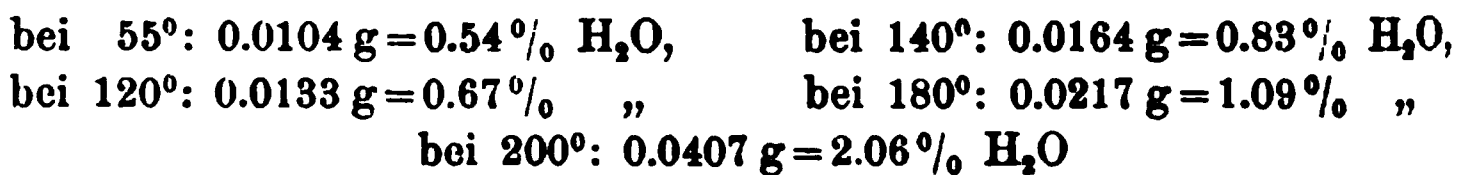
das Wasserstoffatom durch Kalium zu ersetzen, sondern es bildet sich hierbei, wie folgt,



Dichromat und Arsenat, von denen das erstere bei Anwendung von mehr KOH zum Teil in Monochromat verwandelt wird. —

Auch das Verhalten bei erhöhter Temperatur stützt die oben angenommene Konstitutionsformel:

1.9750 g Substanz (mit 2.14% berechnetem H₂O-Gehalt) verlieren

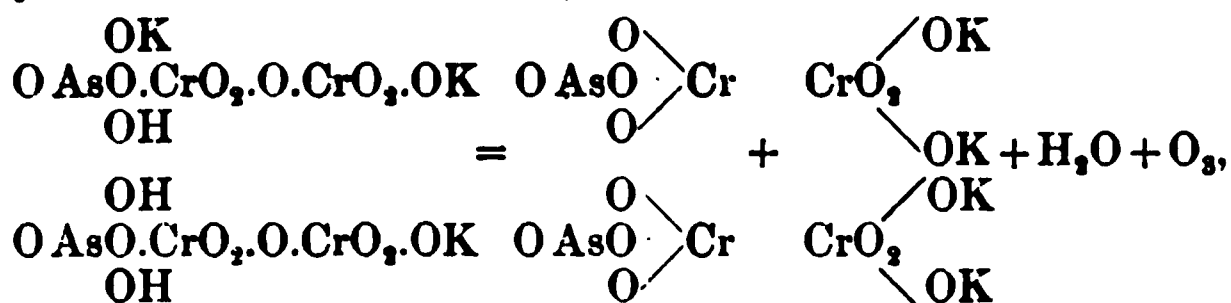


geben also, abgesehen von etwas, wahrscheinlich mechanisch eingeschlossenem Wasser, die Gesamtmenge desselben erst über 120° ab, was mit dem Verhalten des Salzes KH₂AsO₄ übereinstimmt.

Weder beim Stehen an trockener Luft noch über konzentrierter H₂SO₄ oder P₂O₅ verliert die Verbindung das Wasser und schmilzt bei 280° unter Abgabe von Sauerstoff zu einer durchsichtigen Masse, um sich bei beginnender Rotglut zu durch Wasser ausziehbarem

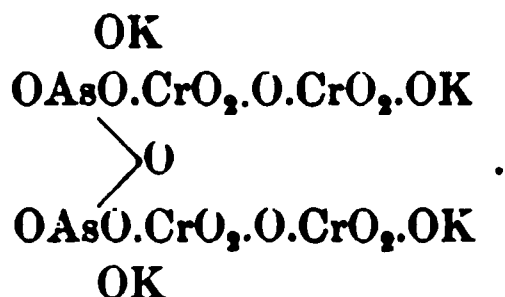
¹ JÄGER und KRÜSS, l. c. 2036, 2041.

Kaliumchromat und einem unlöslichen grünen, aus arsensaurem Chromoxyd bestehenden Pulver, wohl im Sinne der Gleichung

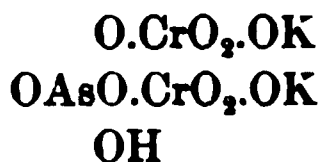


zu zersetzen. —

Der wasserfreie Körper ist dann die dem Arsensäureanhydrid entsprechende Anhydroverbindung

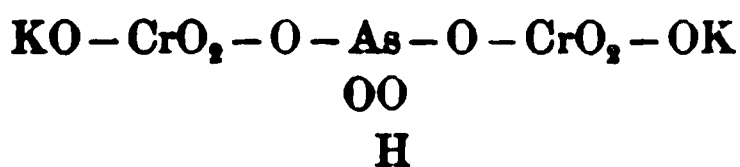


Es bleibt noch kurz zu erörtern, aus welchem Grunde der wasserhaltigen Verbindung nicht die Konstitution



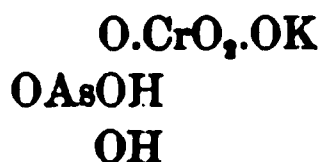
zugeschrieben wird:

Eine derartige Annahme würde erstens zur Voraussetzung haben, daß bei der Einwirkung von Arsensäure auf Kaliumbichromat der Eingriff zwischen den beiden Chromsäureresten erfolgt:



und nicht beim Kaliumatom, was höchst unwahrscheinlich ist.

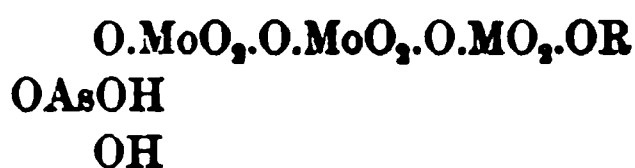
Sodann spricht gegen die Möglichkeit dieser Konstitution der Umstand, daß die Verbindung nicht die Farbe des Monochromats, sondern des Dichromats, in dem ja die beiden Chromsäurereste gleichfalls zusammenhängen, hat, daß ferner aus Arsensäure und Kaliummonochromat zunächst stets Bichromat gebildet wird und daß schließlich, wie gesagt, die Darstellung einer bei Annahme dieser Konstitution jedenfalls möglichen, den MoO_3 haltigen Körpern analogen Verbindung



nicht gelang.

Ebensowenig ist es nun möglich bei

Einwirkung von 3 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 eine den bekannten Körpern

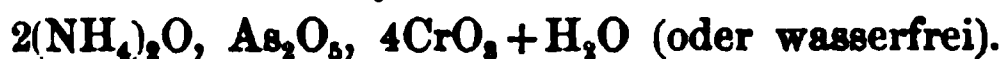


entsprechende, chromsäurehaltige Verbindung darzustellen: Auch hierbei krystallisiert zuerst $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sodann $2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 4CrO_3 aus der Lösung aus.¹

B. Ammonhaltige Verbindungen.

Die Einwirkung von 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 $((\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{CrO}_3)$

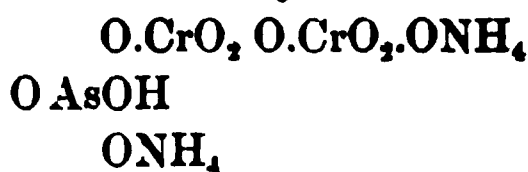
verläuft vollständig entsprechend dem Versuch mit der Kaliverbindung: Auch hier bildet sich, allerdings erst bei äußerst starker Konzentration der Lösung, zunächst Ammoniumbichromat, sodann aus der syrupösen, stark arsensäurehaltigen Mutterlauge in tiefroten glänzenden prismatischen Krystallen die neue Verbindung



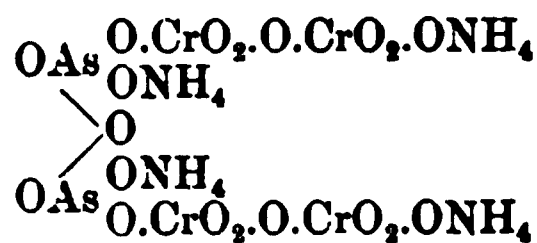
Berechnet		Gefunden:			Berechnet	
für:		1.	2.	3.	für:	
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	13.79	13.61	13.45		14.13	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$
As_2O_5	30.59	33.77 ²	33.82	32.38	31.25	As_2O_5
4CrO_3	53.32	52.24	52.30		54.62	4CrO_3
H_2O	2.39					

Verhalten gegen Wasser und Arsensäure entsprechen vollständig demjenigen der Kaliverbindung: Auch hier entweicht ferner unter 100° kein Wasser, bei 150° beginnt, ohne daß Ammoniak fortgeht, unter Dunkelfärbung Reduktion des Körpers, bei 175° erfolgt Vergasung unter Bildung einer grauen in Wasser vollständig unlöslichen Masse von arsensaurem oder arsenigsaurem Chromoxyd.

Der Verbindung kommt also jedenfalls die Konstitution



oder



zu. —

¹ Aus 1 Mol. K_2CrO_4 und 1 Mol. As_2O_5 bildet sich $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und KH_2AsO_4 , ebenso aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $2\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ($2\text{K}_2\text{O}$, 2CrO_3 , As_2O_5).

² Der Überschufs an Arsensäure ist durch nicht vollständige Entfernbarekeit der sirupösen Mutterlauge, gleichgültig ob dies durch Centrifugieren der zerriebenen Krystalle oder durch Abpressen zwischen Asbestpapier geschieht (gewöhnliches Papier bewirkt Reduktion) bedingt.

Im Gegensatz zu diesem Resultate war der Verlauf der Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ in anderer als bei Anwendung der Kaliverbindung:

Aus der tiefrot gefärbten, stark eingengten Lösung bildete sich zwar auch schliesslich die Verbindung $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 4\text{CrO}_3 + \text{aq.}$

Berechnet für:		gefunden:	
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	13.79	13.29	13.70
As_2O_5	30.59	30.61	—
4CrO_3	53.82	52.72	—
H_2O	2.39	—	—

aber vorher nicht Ammoniumdichromat, sondern in rosettenförmigen Aggregaten vereinigte, schöne, stark lichtbrechende prismatische Krystalle von der Zusammensetzung

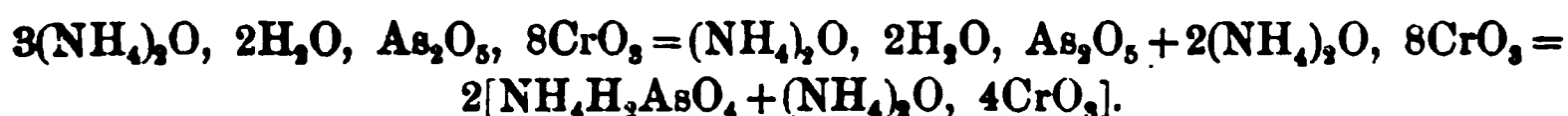


Berechnet für:		gefunden:	
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	13.11	12.85	12.82
As_2O_5	19.33	20.42	20.33
8CrO_3	67.56	66.61	66.77

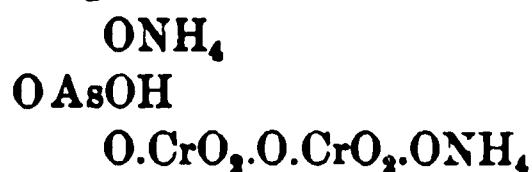
Eigenschaften und Konstitution der Verbindung



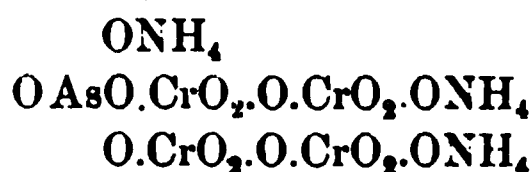
Die neue Verbindung kann kein Doppelsalz von Ammoniumarsenat und -tetrachromat sein, da sie in diesem Falle 2 Mol. Konstitutionswasser enthalten müßte



Berücksichtigt man, daß sie sich unter denselben Versuchsbedingungen wie der Körper



bildet, so liegt nichts näher, als ihr die Konstitution



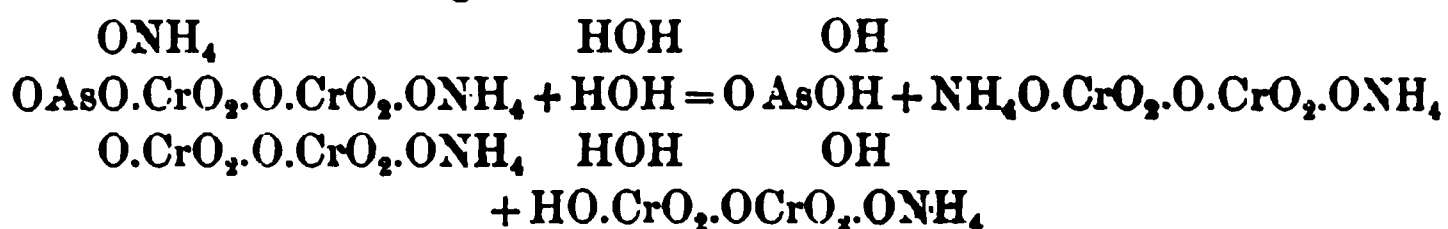
zuzuschreiben: Das saure Ammoniumarsenat besitzt nicht nur die Fähigkeit, sich mit einem Mol. $\text{HO.Cr}_2\text{O}_5.\text{ONH}_4$ zu kondensieren, sondern vermag noch mit einem zweiten zusammen zu treten.²

¹ Der Körper ist jedenfalls, wie aus der bei erhöhter Temperatur eintretenden Gewichtsabnahme hervorgeht, wasserfrei.

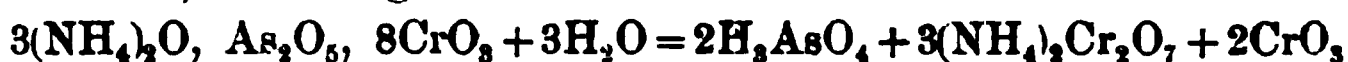
² Das Nichtentstehen der Kaliumverbindung unter entsprechenden Bedingungen hat entweder in Löslichkeitsverhältnissen seinen Grund oder ist darauf

Man könnte den Körper Diammoniumdichromarsenat benennen.—

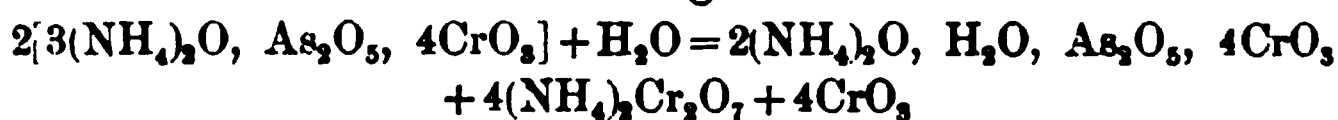
Beim Umkrystallisieren desselben aus Wasser muß selbstverständlich eine von derjenigen der Verbindung $2R_2O, As_2O_5, 4CrO_3$ abweichende Zersetzung eintreten: Hier würde im Sinne der Gleichung



die Reaktion verlaufen, wenn das Ammoniumhydrodichromat in festem Zustande beständig wäre; da dies nicht der Fall ist, bildet sich zunächst, wie folgt:



Ammoniumbichromat, welches auskrystallisiert, und erst nach genügender Anreicherung an Arsensäure krystallisiert aus der Mutterlauge die Verbindung $2(NH_4)_2O, As_2O_5, 4CrO_3$, so daß sich das Gesamtergebnis durch die Gleichung



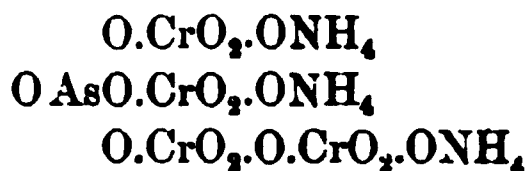
darstellen läßt.

Bei erhöhter Temperatur verhält sich der Körper ähnlich dem Monoammoniumdichromarsenat: Ohne Entweichen von NH_3 tritt bereits bei 238° , unter Bildung eines grauen Pulvers, wohl in folgender Weise



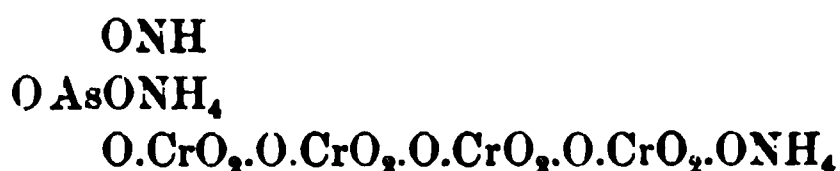
Verpuffung ein. —

Aus den bereits gegebenen Auseinandersetzungen folgt ohne weiteres, daß die Konstitution



für die neue Verbindung ausgeschlossen erscheint! Aber auch die noch in Betracht zu ziehende Formel

zurückzuführen, daß die an das Arsenatom gebundene Hydroxylgruppe, die, wie erörtert, durch basische Reste nicht mehr ersetzbar ist, wohl noch durch den sauren Rest — $O.CrO_3.O.CrO_3.ONH_4$, nicht aber durch — $O.CrO_3.O.CrO_3.OK$ vertreten werden kann, welcher entsprechend der Basizität des Kaliums weniger sauer ist. Derartige Unterschiede zwischen Kalium- und Ammoniumverbindungen treten ja auch bei der Existenzfähigkeit der reinen Phosphate der Metalle zutage! — Versucht man durch Umsetzen des Körpers $3(NH_4)_2O, As_2O_5, 8CrO_3$ mit K_2SO_4 zu der entsprechenden Kaliverbindung zu gelangen, so erhält man nur $K_2Cr_2O_7$ und $KHSO_4$.

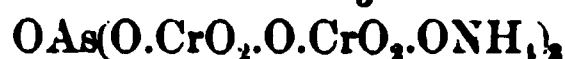


st, da, wie bei der Kaliverbindung gezeigt, ein Ersatz des an Arsen gebundenen Hydroxylwasserstoffatoms durch Alkali unmöglich war und Pentachromate, denen ein derartiger Körper entsprechen würde, nicht bekannt sind, nicht möglich.

Dafs für die Existenz der Verbindung, wie dies die angenommene Formel



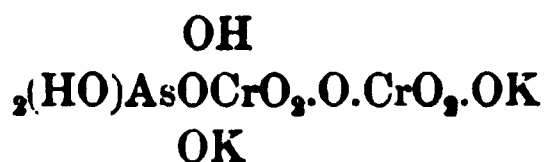
voraussetzt, die Bindung der Gruppe $-\text{O.NH}_4$ an das Arsenatom notwendig ist, geht ferner daraus hervor, dafs es nicht gelingt, durch Behandeln derselben mit 2 Mol. CrO_3 zu dem Körper



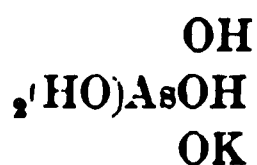
zu gelangen: hierbei tritt stets ein vollständiger Zerfall ein.

C. Natronhaltige Verbindungen.

Dieselben konnten, als in analoger Weise gearbeitet wurde, wegen ihrer ungemeinen Löslichkeit nicht krystallisiert erhalten werden — auch die Chromate des Natriums sind sehr löslich. Doch gelingt es, aus den entstehenden tiefrot gefärbten Lösungen zu den beschriebenen Kaliverbindungen zu gelangen: So erhält man z. B. aus dem Reaktionsprodukt zwischen 1 Mol. CrO_3 und 1 Mol. NaH_2AsO_4 durch Umsetzen mit K_2SO_4 das mit 3 Mol. H_2O krystallisierende Monokaliumdichromarsenat $2\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 4\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, dessen Konstitution vielleicht durch die Formel



entsprechend dem von mir früher¹ aufgefundenen $\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ oder



zu denken ist.

¹ Vergl. diese Zeitschr. 2, 398.

II. Abschnitt.

Verbindungen, die Phosphorsäure und Chromsäure enthalten.

Es wurden erhalten aus

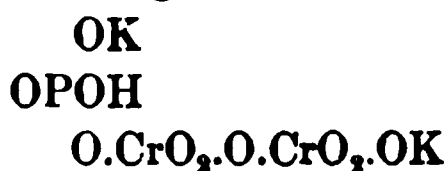
- a) 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ und 1 Mol. P_2O_5 : $K_2Cr_2O_7$ und $2K_2O$, P_2O_5 , $4CrO_3$, H_2O
 b) 1 „ „ „ 1.5 „ „ nur $2K_2O$, P_2O_5 , $4CrO_3$, H_2O
 c) 1 „ $(NH_4)_2Cr_2O_7$ „ 1 „ „ } nur $3(NH_4)_2O$, P_2O_5 , $8CrO_3$, H_2O
 d) 1 „ $NH_4H_2PO_4$ „ 1 „ CrO_3 }

a) und b) $2K_2O$, P_2O_5 , $4CrO_3$, H_2O : dunkelrote, glänzende, lichtbrechende Krystalle vom rhomboedrischem Habitus.

Berechnet		Gefunden:		
für:		1.	2.	3.
$2K_2O$	25.06	25.79	25.14	—
P_2O_5	18.93	19.84	19.76	—
$4CrO_3$	58.60	52.88	53.38	53.40
H_2O	2.41	—	—	—

Der Körper zerfällt beim Umkrystallisieren aus Wasser wieder in Kaliumbichromat und freie Phosphorsäure und bildet sich gleichfalls, sobald eine genügende Menge der letzteren entstanden ist, wieder aus der Lösung zurück, kann also aus überschüssiger Phosphorsäure unzersetzt umkrystallisiert und aus $K_2Cr_2O_7$ und einem solchen (Versuch b) direkt erhalten werden.

Eigenschaften und Bildung weisen also wieder auf die Formel

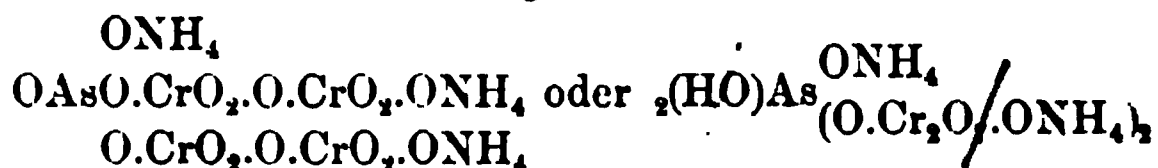


hin.¹

c) und d) $3(NH_4)_2O$, P_2O_5 , $8CrO_3$, H_2O : rosettenförmig angeordnete tief dunkelrote Krystallaggregate.

Berechnet		Gefunden:			
für:		1.	2.	3.	4.
$3(NH_4)_2O$	13.96	13.81	13.81	14.49	13.49
P_2O_5	12.71	12.46	12.99	13.22	12.28
$8CrO_3$	71.73	71.89	71.46	71.35	—
H_2O	1.61	—	—	—	—

Abweichend von den Ergebnissen bei den entsprechenden Arsenverbindungen entsteht hier lediglich die Verbindung



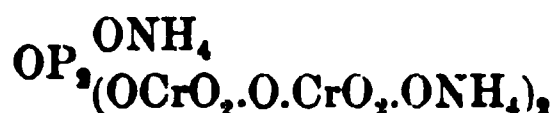
und nicht ein Körper $2(NH_4)_2O$, P_2O_5 , $4CrO_3$, H_2O , was wohl auf Löslichkeitsverhältnisse derselben zurückzuführen sein wird.²

¹ $KH_2PO_4 + K_2Cr_2O_7$ giebt die unveränderten Salze.

² Auch anderweitige Versuche, denselben zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Eigenschaften und Verhalten entsprechen dem der analogen Arsenverbindung, nur wird hier wegen der Löslichkeit von $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$, O_5 , 4CrO_3 beim Umkrystallisieren aus Wasser neben Ammoniumchromat, Phosphorsäure und Chromsäure die ursprüngliche Verbindung zurückgebildet.

Die direkte Synthese aus
 1 Mol. H_3PO_4 , 4 Mol. CrO_3 , 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 3(\text{NH}_4)_2\text{O}$,
 P_2O_5 , $8\text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{PO}_4$
 so bei einem Überschufs an Phosphorsäure liefert den gesuchten Körper



ohne Bildung anderer Produkte in ausgezeichneter Ausbeute.¹

Unter den geschilderten Versuchsbedingungen werden also die bisher unbekannten² Körper



halten, die, wie eingangs auseinandergesetzt, in der That eine weit einfachere Zusammensetzung als Arsen- bzw. Phosphorwolframate und -molybdate aufweisen, sich, wie erörtert, auf bekannte Verbindungsformen der Chromsäure zurückführen und sich als Kondensationsprodukte von Phosphaten oder Arsenaten mit Chromaten betrachten lassen: Sie von entsprechend zusammengesetzten „komplexen“ Säuren $2\text{H}_2\text{O}$, X_2O_5 , 4CrO_3 oder $3\text{H}_2\text{O}$, X_2O_5 , 8CrO_3 abzutrennen ist, wie aus den gegebenen Darlegungen ersichtlich, gänzlich unnötig und gelang es auch nicht, durch Behandeln von 1 Mol. O_5 oder As_2O_5 mit 4, 8 oder mehr Mol. CrO_3 zu Verbindungen gelangen, welche nur die beiden Säuren enthalten:

¹ Auch hier gelang es nicht aus $\text{OP}^{\text{ONH}_4}_2(\text{OCr}_2\text{O}_7\text{ONH}_4)_2$ und 2CrO_3 eine Verbindung $\text{OP}(\text{OCr}_2\text{O}_7\text{ONH}_4)_2$ darzustellen. Ebenso wenig ist es möglich, aus $(\text{H}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 8CrO_3 und K_2SO_4 eine entsprechende Kaliverbindung zu erhalten.

² Nach Abschluß dieser Arbeit, deren Erscheinen erst nach der Promotion dieses Mitarbeiters möglich war, beschrieb M. BLONDEL, *Compt. rend.* 118, 194 (siehe Referat, *diese Zeitschr.* 6, 4) die beiden Verbindungen P_2O_5 , 8CrO_3 ; $3\text{K}_2\text{O}$ und P_2O_5 , 4CrO_3 , $2\text{K}_2\text{O}$, H_2O , die er durch Versetzen des Gemisches beider mit K_2CO_3 , also auf ganz anderem Wege als wir, herstellte, und daher diese Salze besonderer komplexer Säuren betrachtet. Der zuerst genannte Körper wurde von uns nicht erhalten. — Auf die Existenz der entsprechenden Arsenverbindungen habe ich übrigens schon früher hingewiesen (*diese Zeitschr.* 2, 387).

Für die beschriebenen Verbindungen vom Typus $3R_2O, X_2O, 8XO_3$ giebt es meines Wissens unter den sog. „komplexen“ Verbindungen keine Analoga: dagegen existieren solche, die der zweiten Form $2R_2O, X_2O_5, 4XO_3$ entsprechen!

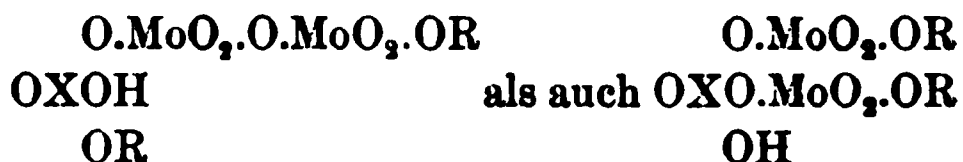
Es sind dies die von mir früher beschriebenen Körper



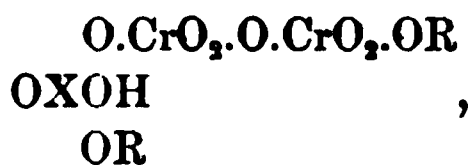
So wünschenswert es nun für den ersten Augenblick auch erscheinen mag, in die große Zahl der „komplexen“ Verbindungen dadurch eine Klassifizierung hineinzubringen, daß man derartigen Körpern von analoger Zusammensetzung auch eine analoge Struktur zuschreibt, so verfehlt scheint mir doch dies dem Anschein nach von anderer Seite⁵ befolgte Bestreben der Generalisierung zu sein.

Schon die äußere Beschaffenheit der Glieder dieser Gruppe spricht hier gegen eine derartige Annahme: Phosphor- und Arsenchromate sind ebenso wie Vanadinwolframate ausgezeichnet, Vanadinmolybdate weniger gut krystallisierende Verbindungen, Arsen- und Phosphormolybdate zum Teil amorph oder mikrokristallinisch.

Für die letztgenannten habe ich ferner früher gezeigt,⁶ daß ihnen sowohl die Konstitution



zukommen kann, daß sie sogar höchst wahrscheinlich in beiden Formen existieren können; die wolfram- und vanadinsäurehaltigen müssen — es sei hier auf die in anderen Mitteilungen gegebenen ausführlichen Beweise⁷ nur verwiesen — jedenfalls die dreifache Molekularformel $6R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$ haben; die chromsäurehaltigen besitzen, wie erörtert wohl sicher die Konstitution



¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1507 ff.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 1173 ff.

³ Diese Zeitschr. 2, 346, 393.

⁴ Diese Zeitschr. 4, 289, 6, 28.

⁵ Vergl. KEHRMANN, diese Zeitschr. 4, 143, 144.

⁶ Diese Zeitschr. 2, 393, 394.

⁷ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1510 ff.

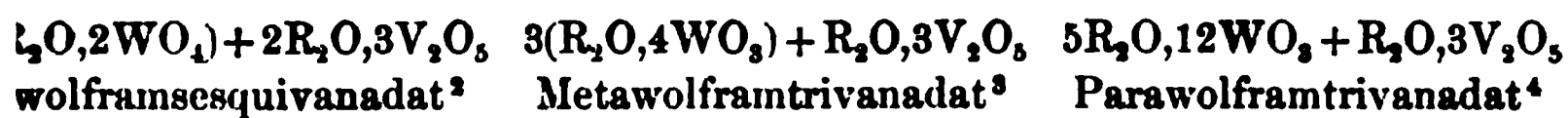
rz die in den einleitenden Worten dieser Arbeit hervorgehobene Abhängigkeit der Natur des zusammengesetzten Körpers, hier $2R_2O$, $3O_5$, $4MXO_3$, von der Art und Natur der sauren Salze, welche die Säure XO_3 und X_2O_5 jede für sich zu bilden imstande ist, kommt überall zum Ausdruck.

Es erscheint hier jedoch der Ort, noch einmal kurz auf die früher besprochenen Wolfram- und Molybdänvanadate zurückzukommen: Bei der Untersuchung derselben ließen sich die in den letzten Arbeiten gewonnenen einfachen Ergebnisse nicht entfernt heraussehen! Beide Klassen von Verbindungen wurden¹ als Doppelze, d. h. als Molekularverbindungen zweier Salze von Säuren ungleicher Konstitution, die sich nach den damaligen Erfahrungen nicht gemischt betrachten ließen, aufgefaßt! Jetzt ist das letztere jedoch nicht mehr möglich.

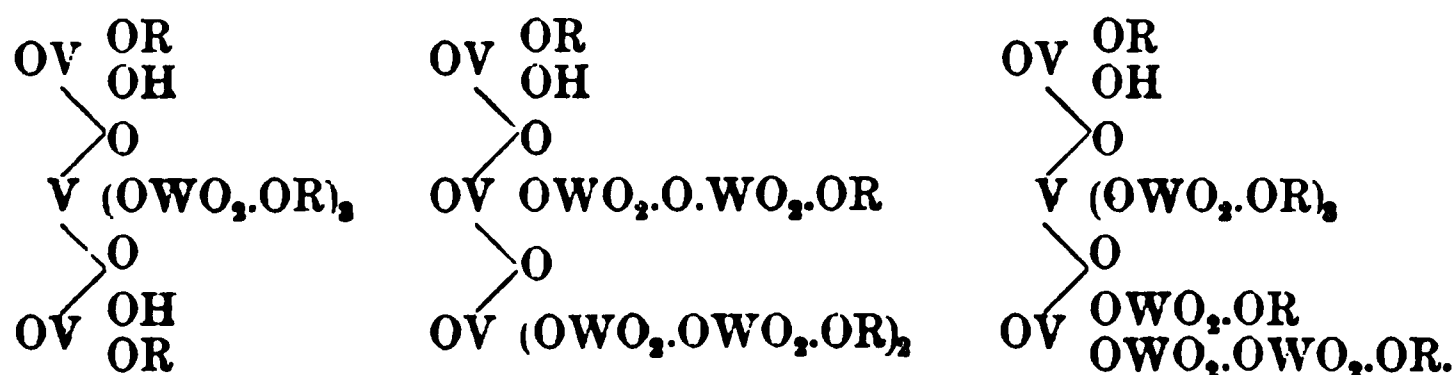
Bei den Wolframvanadaten kann man folgende drei Haupttypen unterscheiden:



betrachtet wurden als:



jetzt betrachtet werden können als:



Die Molybdänverbindungen weisen, was mit den anderwärts gemachten Erfahrungen übereinstimmt, noch weit einfachere Formen auf:

¹ Diese Zeitschr. 1, 20; 2, 318.

² Wird durch Säuren gefällt.

³ Wird durch Säuren nicht gefällt.

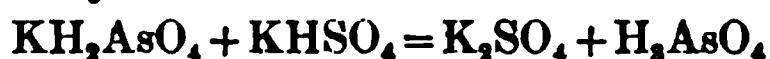
⁴ Die Formel der Parawolframate $5R_2O, 12WO_3$ läßt sich zerlegen in $3(R_2O, 2WO_3) + R_2O, 4WO_3$. Der letztere Komponent verhält sich dann wie ein extra-, nicht wie ein Metawolframat, da die Verbindung durch Säuren gleichfalls unter Abscheidung von WO_3 zersetzt wird. (Vergl. Ber. 23, 1510 und diese Zeitschr. 6, 11.)

Nun ist



d. h. die neue Verbindung kann als Doppelsalz des nach der letzten Gleichung entstehenden sauren Kaliumsulfats mit Monokaliumarsenat betrachtet werden und seine Bildung unter den genannten Versuchsbedingungen erscheint dann ohne weiteres verständlich.

Aber es sind doch gewisse Umstände vorhanden, die gegen diese Auffassung des Körpers als Molekularverbindung sprechen. auf die später zurückgekommen werden soll; hier sei nur hervorgehoben, daß er, wie aus der Abscheidung des sauren Kaliumsulfats bei seiner Entstehung folgt, bei Überschuß von Arsensäure gebildet wird und beim Umkrystallisieren nach der Gleichung



zerfällt, bis genügende Anreicherung der Mutterlauge an Arsensäure die Rückbildung der Verbindung veranlaßt.

Einwirkung von 2 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KH_2AsO_4
($\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3$).

Hierbei entstand weder ein den Molybdaten $\text{K}_2\text{O}, \text{X}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3$ noch den unter denselben Versuchsbedingungen sich bildenden oben beschriebenen Chromaten entsprechend zusammengesetzter Körper.

Aus		Entsteht
a) 2 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 1 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$ b) 2 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 2 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$	NaHSO_4	$2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ $=$ $\text{NaHSO}_4 + \text{NaH}_2\text{AsO}_4$
a) 2 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 + 1 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$ b) 2 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 + 2 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$	in der Mutterlauge verbleibendes, sehr lösliches NH_4HSO_4 giebt bei sehr starker Konzentration nur NH_4HSO_4	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ $=$ $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$

ndern nach dem Eindampfen eines Gemenges von 100 g KH_2AsO_4 und 55.44 g H_2SO_4 auf ca. 200 ccm eine weisse Krystallmasse, die mit viel Wasser aufgenommen, das eine kalt gesättigte Lösung vor- g, bei langsamem Verdunsten über konzentrierter H_2SO_4 lange. ine, verwachsene Nadeln von der Zusammensetzung



gab.

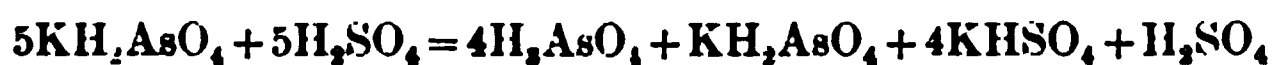
Berechnet für:		gefunden:			
		1. Darstellung		2. Darstellung	
$5\text{K}_2\text{O}$	32.46	32.32		32.73	
As_2O_5	15.89	16.30	16.33	16.48	16.51
8SO_3	44.19	43.99	44.46	43.95	43.99
$6\text{H}_2\text{O}$	7.46	—	—	—	—

Die Mutterlauge enthält einen beträchtlichen Überschufs an Arsensäure.

Da hier



t, so kann der Körper wieder als Doppelsalz, welches nach der Gleichung



entsteht, betrachtet werden.

Er zerfällt beim Umkristallisieren wie folgt:



Analysenergebnisse					Verhalten beim Umkrystallisieren
Berechnet:		Gefunden:			Zuerst Na_2SO_4 , also $\text{NaHSO}_4 + \text{NaH}_2\text{AsO}_4$ $= \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{AsO}_4$ dann die Verbindung zurück.
		a.	b.		
Na_2O	21.83	21.62	21.59	21.61	
As_2O_5	40.49	40.56	40.73	40.09	
SO_3	28.17	28.33	28.61	28.98	
H_2O	9.51	9.41	9.17	9.32	

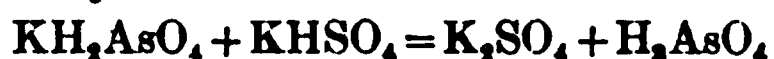
Berechnet:		Gefunden:		Giebt zunächst die Verbindung zurück, dann eine stark sauer reagierende Mutterlauge, welches Verhalten jedenfalls durch die ungemein starke Löslichkeit von NH_4HSO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bedingt ist.
$\text{NH}_4)_2\text{O}$	18.98	18.62	18.62	
As_2O_5	41.98	41.51	41.18	
SO_3	29.19	28.76	28.68	
H_2O	9.85	—	—	

Nun ist



d. h. die neue Verbindung kann als Doppelsalz des nach der letzten Gleichung entstehenden sauren Kaliumsulfats mit Monokaliumarsenat betrachtet werden und seine Bildung unter den genannten Versuchsbedingungen erscheint dann ohne weiteres verständlich.

Aber es sind doch gewisse Umstände vorhanden, die gegen diese Auffassung des Körpers als Molekularverbindung sprechen, auf die später zurückgekommen werden soll; hier sei nur hervorgehoben, daß er, wie aus der Abscheidung des sauren Kaliumsulfats bei seiner Entstehung folgt, bei Überschuß von Arsensäure gebildet wird und beim Umkrystallisieren nach der Gleichung



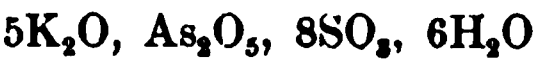
zerfällt, bis genügende Anreicherung der Mutterlauge an Arsensäure die Rückbildung der Verbindung veranlaßt.

Einwirkung von 2 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KH_2AsO_4
($\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3$).

Hierbei entstand weder ein den Molybdaten $\text{K}_2\text{O}, \text{X}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3$ noch den unter denselben Versuchsbedingungen sich bildenden oben beschriebenen Chromaten entsprechend zusammengesetzter Körper.

Aus	Entsteht	
a) 2 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 1 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$ b) 2 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 2 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{NaHSO}_4$	$2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ $=$ $\text{NaHSO}_4 + \text{NaH}_2\text{AsO}_4$
a) 2 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 + 1 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$ b) 2 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 + 2 \text{ Mol. } \text{H}_2\text{SO}_4$	in der Mutterlauge verbleibendes, sehr lösliches NH_4HSO_4 giebt bei sehr starker Konzentration nur NH_4HSO_4	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ $=$ $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$

ndern nach dem Eindampfen eines Gemenges von 100 g KH_2AsO_4 und 55.44 g H_2SO_4 auf ca. 200 ccm eine weiße Krystallmasse, die mit viel Wasser aufgenommen, daß eine kalt gesättigte Lösung vor-
g, bei langsamem Verdunsten über konzentrierter H_2SO_4 lange, eine, verwachsene Nadeln von der Zusammensetzung

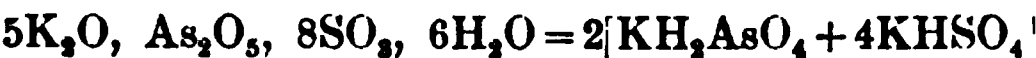


gab.

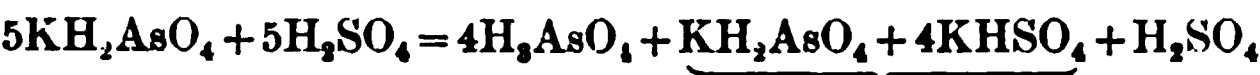
Berechnet für:		gefunden:			
		1. Darstellung		2. Darstellung	
$5\text{K}_2\text{O}$	32.46	32.32		32.73	
As_2O_5	15.89	16.30	16.33	16.48	16.51
8SO_3	44.19	43.99	44.46	43.95	43.99
$6\text{H}_2\text{O}$	7.46	—	—	—	—

Die Mutterlauge enthält einen beträchtlichen Überschufs an Arsensäure.

Da hier



t, so kann der Körper wieder als Doppelsalz, welches nach der Gleichung



steht, betrachtet werden.

Er zerfällt beim Umkristallisieren wie folgt:



Analysenergebnisse					Verhalten beim Umkrystallisieren
Berechnet:		Gefunden:			Zuerst Na_2SO_4 , also $\text{NaHSO}_4 + \text{NaH}_2\text{AsO}_4$ $= \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4$ dann die Verbindung zurück.
		a.	b.		
Na_2O	21.83	21.62	21.59	21.61	
As_2O_5	40.49	40.56	40.73	40.09	
SO_3	28.17	28.33	28.61	28.98	
H_2O	9.51	9.41	9.17	9.32	
Berechnet:		Gefunden:			Giebt zunächst die Verbindung zurück, dann eine stark sauer reagierende Mutterlauge, welches Verhalten jedenfalls durch die ungemein starke Löslichkeit von NH_4HSO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bedingt ist.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	18.98	18.62	18.62		
As_2O_5	41.98	41.51	41.18		
SO_3	29.19	28.76	28.68		
H_2O	9.85	—	—		

existiert, konnte nur eine Verbindung



erhalten werden.

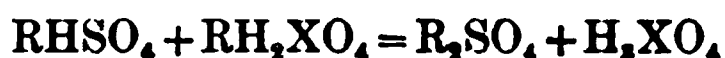
Die Auffassung dieser Körper als Doppelsalze



geschah in konsequenter Durchführung der für die chromsäurehaltigen Verbindungen entwickelten Ansichten: Wie diese nicht als Doppelsalze von sauren Phosphaten, bezw. Arsenaten und Chromaten betrachtet wurden, weil es an dem erforderlichen Wassergehalt fehlt, mußte hier, wo derselbe genau dem der Komponenten entspricht, das Gegenteil angenommen werden.

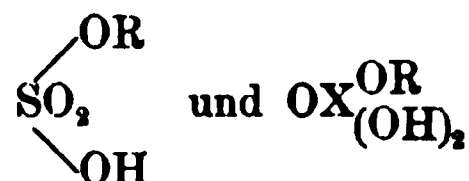
Trotz dieser Regelmäßigkeit im Wassergehalt, scheinen in den beschriebenen Körpern höchst wahrscheinlich jedoch keine Molekularverbindungen vorzuliegen!

In erster Linie wäre, falls letzteres doch zuträfe, zu erwarten, daß sie durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten herstellbar sein müßten: Dies ist aber, wie bei allen gezeigt, nicht der Fall, vielmehr tritt hierbei stets im Sinne der Gleichung



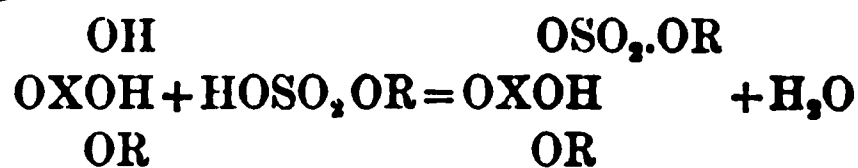
eine Umsetzung ein und nur wenn von Anfang an ein Überschuß der freien Säure H_2XO_4 zugegen oder genügend derselben gebildet ist, lassen sich die Verbindungen direkt darstellen.

Die beiden Moleküle, deren Konstitution durch die Formeln



ausgedrückt zu werden pflegt, können also als solche nebeneinander gar nicht bestehen, also auch nicht unverändert durch eine zwischen den geschlossenen Molekülen wirkende Kraft zu einer Molekularverbindung zusammen gehalten werden: Die Lagerung der Atome in der Verbindung muß eine andere als in den Komponenten sein!

Die nächstliegende Annahme ist die, daß die für die Bildung der Verbindungen nötige freie Säure H_2XO_4 eine Kondensation im Sinne der Gleichung



herbeiführt, daß hier also den geschilderten chromsäurehaltigen Verbindungen vollständig entsprechende Körper vorliegen.

Beide bilden sich bei einem Überschuß von Phosphor- bezw. Arsensäure und zeigen gegen Wasser dasselbe Verhalten:

a) $2 \text{ Mol. H}_3\text{PO}_4 + 1 \text{ Mol. K}_2\text{SO}_4$ } $2\text{K}_2\text{O, P}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
b) $2 \text{ Mol. H}_3\text{PO}_4 + 1 \text{ Mol. K}_2\text{SO}_4$ } $= \text{KHSO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$

		P_2O_5	2SO_3	$3\text{H}_2\text{O}$	
		26.10	26.38	26.12	26.88
		29.43	29.07	29.35	29.16
		9.92			
		Berechnet:		Gefunden:	
2 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 1 \text{ Mol. H}_2\text{SO}_4$	$2(\text{NH}_4)_2\text{O, P}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	22.60	22.77	
	$= \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P_2O_5	30.88	31.21	31.10
		2SO_3	34.79	35.45	34.88
		$3\text{H}_2\text{O}$	11.73		

Aus $\text{KHSO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$ entsteht K_2SO_4 und KH_2PO_4 , $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KHSO}_4$ geben zunächst K_2SO_4 , sodann $2\text{K}_2\text{O, P}_2\text{O}_5, 2\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 2.

KHSO_4	KH_2AsO_4	Doppelverbindung $\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{KHSO}_4$	KH_2PO_4	Doppelverbindung $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KHSO}_4$
Schmilzt erst bei 315° und giebt dabei nur eine Spur anhängenden Wassers ab. (Gmelin-Kraut 2, 1, 48.)	Eigene Versuche ergaben, daßs bei 150° kein, bei 240° etwa 1 Mol. H_2O entweicht.	0.8525 g verlieren bei 130° 0.13 % H_2O " 140° 2.47 " " 150° 4.62 " " 160° 5.77 " " 230° 5.77 " Da der Körper 8.59 % = 3 Mol. H_2O enthält, entweicht bei 140° ca. 1 Mol. H_2O	Bleibt bis 204° glänzend (Gmelin-Kraut 2, 1, 31) Hält das Wasser noch bei 200° zurück. (Graham-Otto 2, 3, 191)	Bleibt beim Erhitzen bis auf 170° unverändert, schmilzt dann unter Abgabe geringer Mengen Wassers und verliert bei 210° 3.35 % = 1 Mol. H_2O . (Totalgehalt 9.91 % = 3 Mol.).

existiert, konnte nur eine Verbindung



erhalten werden.

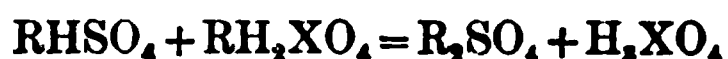
Die Auffassung dieser Körper als Doppelsalze



geschah in konsequenter Durchführung der für die chromsäurehaltigen Verbindungen entwickelten Ansichten: Wie diese nicht als Doppelsalze von sauren Phosphaten, bezw. Arsenaten und Chromaten betrachtet wurden, weil es an dem erforderlichen Wassergehalt fehlt, mußte hier, wo derselbe genau dem der Komponenten entspricht, das Gegenteil angenommen werden.

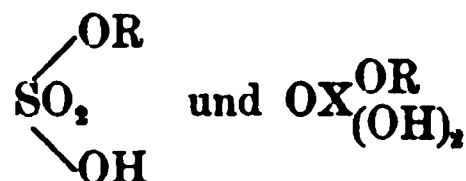
Trotz dieser Regelmäßigkeit im Wassergehalt, scheinen in den beschriebenen Körpern höchst wahrscheinlich jedoch keine Molekularverbindungen vorzuliegen!

In erster Linie wäre, falls letzteres doch zuträfe, zu erwarten, daß sie durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten herstellbar sein müßten: Dies ist aber, wie bei allen gezeigt, nicht der Fall, vielmehr tritt hierbei stets im Sinne der Gleichung



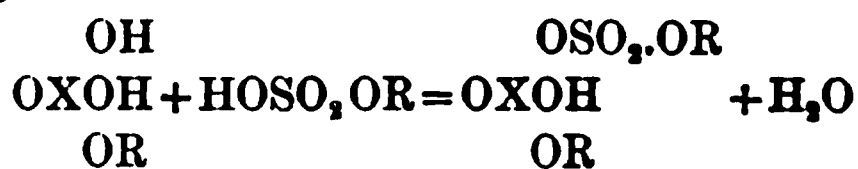
eine Umsetzung ein und nur wenn von Anfang an ein Überschuß der freien Säure H_2XO_4 zugegen oder genügend derselben gebildet ist, lassen sich die Verbindungen direkt darstellen.

Die beiden Moleküle, deren Konstitution durch die Formeln



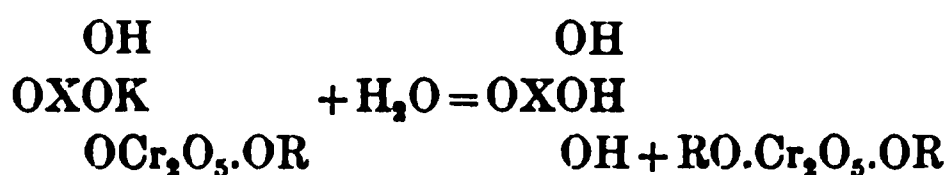
ausgedrückt zu werden pflegt, können also als solche nebeneinander gar nicht bestehen, also auch nicht unverändert durch eine zwischen den geschlossenen Molekülen wirkende Kraft zu einer Molekularverbindung zusammen gehalten werden: Die Lagerung der Atome in der Verbindung muß eine andere als in den Komponenten sein!

Die nächstliegende Annahme ist die, daß die für die Bildung der Verbindungen nötige freie Säure H_2XO_4 eine Kondensation im Sinne der Gleichung

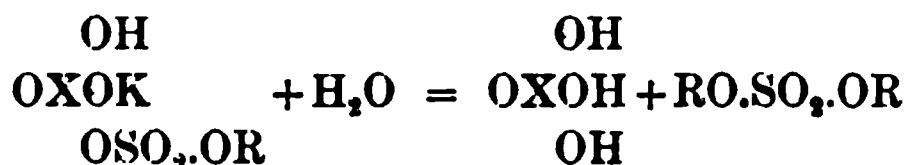


herbeiführt, daß hier also den geschilderten chromsäurehaltigen Verbindungen vollständig entsprechende Körper vorliegen.

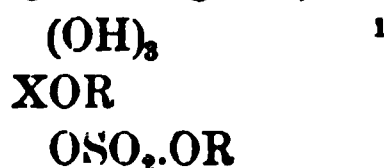
Beide bilden sich bei einem Überschuß von Phosphor- bezw. Arsensäure und zeigen gegen Wasser dasselbe Verhalten:



und



Bei dieser Annahme würden die Verbindungen sämtlich sein: $\text{OX}^{\vee}.\text{OH}.\text{OR}.\text{OSO}_3.\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$, also 1 Molekül Krystallwasser enthalten, was ja mit der Erfahrung, daß der gleiche Wassergehalt analog konstituierter Verbindungen nicht abhängt von der Art, sondern der Anzahl der im Molekül vorhandenen Atome durchaus in Einklang steht, aber es ist ebenso gut möglich, daß im Sinne der Formel



eine direkte Bindung des Wassers im Molekül anzunehmen ist.

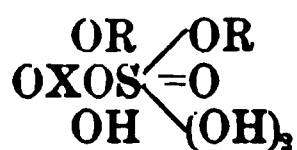
Gleichgültig, welche Annahme gemacht wird, stets mußte in den Verbindungen, das Wasser anders gebunden sein, als in den Molekularverbindungen $\text{RH}_2\text{XO}_4 + \text{RHSO}_4$, welche letztere bei erhöhter Temperatur sich so verhalten müßten, wie die Komponenten einzeln.

Die Kaliverbindungen zeigen nun das in Tabelle 2 auf Seite 293 mitgeteilte Verhalten.

Die Natronverbindung $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{NaHSO}_4$ giebt bis 150° kein Wasser, bei dieser Temperatur $7.17\% = 2 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ ab, während NaH_2AsO_4 nach eigenen Versuchen zwischen 100 und 145° alles Wasser verliert und NaHSO_4 ² bei 315° unter Verlust von nur einer Spur Wasser schmilzt.³

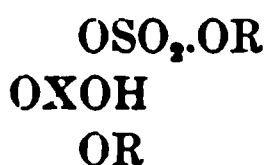
In den Verbindungen $\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{KHSO}_4$, sowie $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KHSO}_4$ ist das Wasser also lockerer, in der Natronverbindung $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{NaHSO}_4$ fester gebunden als in den Komponenten, was, wie oben erörtert, gegen die Annahme, daß hier Molekularverbindungen vorliegen, spricht und die Konstitution

¹ Oder, was weniger wahrscheinlich,



² Nach GMELIN-KRAUT 2, 191.

³ Von einer Untersuchung des Verhaltens der Ammonverbindungen mußte wegen des leichten Entweichens von NH_3 Abstand genommen werden.



fast zur Gewissheit erhebt.

Man sollte dann aber erwarten, daß auch Körper von der Formel



existieren müßten! Die Darstellung derselben ist bisher nicht gelungen, dagegen läßt sich die Verbindung $5\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 8SO_3 auffassen als



also als Derivat des früher von mir beschriebenen Körpers $\text{As}_{\text{OK}}^{\text{(OH)}_4}$ betrachten.

Ebenso wie die Chromsäure läßt sich also auch die Schwefelsäure mit Phosphorsäure oder Arsensäure und Basen kombinieren und die hierbei entstehenden Verbindungen lassen sich wie jene auf die Form der sauren Chromate auf die der Sulfate zurückführen, entsprechen also vollständig den im Eingang dieser Arbeit gegebenen allgemeinen Gesichtspunkten.

Nach den bisherigen auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen mußte man gerade nur die schwachsauren Anhydride metallischer Elemente wie Wolframtrioxyd, Molybdäntrioxyd der Vereinigung mit anderen Säuren, unter Bildung der sogenannten komplexen Verbindungen, für fähig halten: durch den als möglich nachgewiesenen Ersatz jener durch ausgesprochene Säureanhydride, vor allem des Schwefeltrioxyds und durch den nachgewiesenen Zusammenhang zwischen der Natur der erhaltenen Verbindung und derjenigen der sich von der Säure RO_3 ableitenden Salze könnte die hier gestellte Aufgabe als gelöst angesehen werden, wenn es nicht nahe liegen würde, dieselbe noch in anderer Hinsicht zu erweitern!

V. Abschnitt.

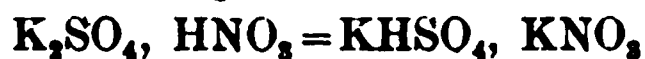
Verbindungen, die Salpetersäure und Schwefelsäure enthalten.

Wie Schwefel zum Chrom und Molybdän, verhält sich in vieler Beziehung Stickstoff zu Phosphor und Arsen! Gelänge es nun, in den hier beschriebenen „Arsen- und Phosphorsulfaten“ P_2O_5 bzw. As_2O_5 durch N_2O_5 zu ersetzen, so wäre überhaupt jedes der Säure-

anhydride, welche bisher als integrierende Bestandteile komplexer Verbindungen angesehen worden sind, eliminiert und damit so zu sagen der letzte Schritt gethan, diese Körper ihres ungewöhnlichen Charakters zu entkleiden.

In der Litteratur befindet sich bereits ein Hinweis auf die Existenz einer derartigen Verbindung, da es heisst¹: „Schwefelsaures Kali mit Salpetersäure? Die Lösung von gesättigtem schwefelsauren Kali in warmer Salpetersäure liefert zuerst einige Krystalle von gewässertem halbgesättigten schwefelsaurem Kali und von Salpeter, dann schiefe Säulen von 2.381 spez. Gewicht, bei 150° schmelzend 39.23% K₂O, 33.29 SO₃, 27.47 HONO₂ haltend, also der Formel K₂.O₂.SO₃., H.O.NO₂ entsprechend (Rech. 39.71, 26.25).²

Der durch das Fragezeichen ausgedrückte Zweifel über Existenz oder Natur dieser Verbindung läßt sich sofort beseitigen: Es ist



und es würde dann hier in der That ein den beschriebenen Körpern ganz entsprechender vorliegen.

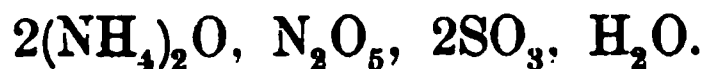
Derselbe bildet sich aber auch auf ganz analogem Wege wie jene: Bei der

Einwirkung von 1 Mol. H₂SO₄ auf 2 Mol. KNO₃ in verdünnter Lösung erhält man bei langsamem Verdunsten zuerst unverändertes KNO₃, sodann die von JACQUELAIN beschriebenen Krystalle

2K ₂ O, N ₂ O ₅ , 2SO ₃ , H ₂ O.						
Berechnet:			Gefunden:			
2K ₂ O	39.66	39.53	39.80	—	—	—
N ₂ O ₅	22.78	22.14	22.1	—	—	—
2SO ₃	33.75	34.51	34.03	34.48	34.11	34.39
H ₂ O	3.79	—	—	—	—	—

Durch

Einwirkung von 1 Mol. H₂SO₄ auf 2 Mol. NH₄NO₃ erhält man äußerlich gleiche, doch äußerst zerfließliche Krystalle der entsprechenden Ammoniumverbindung



Berechnet:		Gefunden:	
2(NH ₄) ₂ O	26.66	26.22.	26.30
N ₂ O ₅	27.69	27.68	27.68
2SO ₃	41.02	41.58	41.60
H ₂ O	4.63	—	—

¹ GMEIN-KRAUT 2, 196.

² JACQUELAIN, *Ann. chim. phys.* 70, 317.

Der Reaktionsverlauf, der in der Regel durch die Gleichung
 $2\text{RNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{R}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$ oder $\text{RNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{RHSO}_4 + \text{HNO}_3$
dargestellt wird, vollzieht sich also in verdünnten Lösungen gänzlich anders, etwa wie folgt



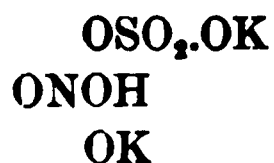
abgesehen davon, daß unzersetzer-Salpeter auskrystallisiert, also auch überschüssige Schwefelsäure in der Lösung verbleibt. —

Die so erhaltenen Doppelverbindungen sind nun ebenso wenig, wie die früher besprochenen als Molekularverbindungen anzusprechen: Sie zersetzen sich beim Umkrystallisieren zunächst in neutrales Sulfat und freie Salpetersäure und krystallisieren erst, wenn nach Ausscheidung des ersteren die Mutterlauge genügend an letzterer angereichert ist, wieder aus, sie können also durch direktes Zusammenkrystallisieren der Komponenten nicht erhalten werden.¹

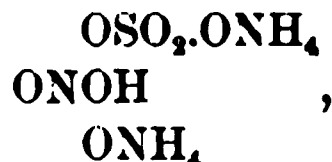
Die Kaliumverbindung verliert ohne Abgabe von Salpetersäure bei 180° das gesamte Wasser, sie kann also, da HNO_3 leicht flüchtig, KNO_3 wasserfrei und KHSO_4 noch bei 315° beständig ist, weder



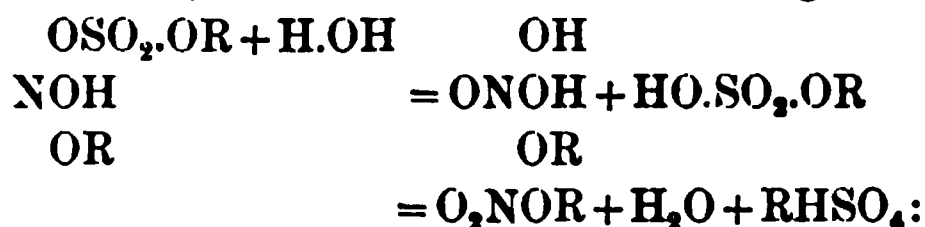
sein, sie hat vielmehr die Konstitution



und analog ist die Ammoniumverbindung



beide Körper sind also, ebenso wie Phosphor- und Arsensulfate Kondensationsprodukte, die mit Wasser wie folgt zerfallen:



Die Nichtexistenz einer Verbindung $\text{ON}^{\text{(OH)}}_{\text{OR}}$ im freien Zustande spricht nicht gegen die hier angenommene Konstitution der Verbindungen: Zwar leiten sich die gewöhnlichen Salze der Salpetersäure von dem Hydrat $\text{NO}_2(\text{OH})$ ab, aber es ist auch eine Reihe von Körpern bekannt, die von den theoretisch möglichen

¹ Der Zerfall dieser und der übrigen Verbindungen in wässriger Lösung wurde durch Dialyse bewiesen. Siehe darüber näheres in der Dissertation des Herrn MOZKIN.

die „freie Säure“ existiert oder nicht, ist für die Beurteilung der Natur derselben ganz gleichgültig: Sie gehören sämtlich in eine Kategorie!

Hat das eine Säureanhydrid dem anderen gegenüber einen ausgesprochenen basischeren Charakter, so ist unter Zuhülfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, wobei ebenso wie bei der Salzbildung die Minimalzahl der aufgenommenen Moleküle des einen Anteils von dessen basischer Natur abhängig ist.¹

Nähern sich beide Säureanhydride in ihrem chemischen Charakter, so bedarf es zu ihrem Zusammentritt der Gegenwart von Basis, die entweder den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt: so bilden sich Kondensationsprodukte von Säure mit saurem Salz oder von sauren Salzen, deren Anzahl um so gröfser sein wird, je mannichfaltigere Formen die sauren Salze beider Säuren aufweisen.² —

Auch das bisweilen beobachtete Ausbleiben von den einzelnen Komponenten zukommenden Reaktionen bei den zusammengesetzten Körpern ist ganz selbstverständlich³: durch den Zusammentritt verschiedenartiger Atomgruppen muß der ursprüngliche Charakter der Säure verdeckt werden. Das beste Beispiel dafür bieten die interessanten von A. ROSENHEIM beschriebenen Vanadinoxalate⁴ und die von PÉCHARD kürzlich aufgefundenen Molybdänsulfite,⁵ in denen Vanadinsäure und Oxalsäure bzw. Molybdänsäure und schweflige Säure, die sich sonst umsetzen, neben einander existieren, weil in ähnlicher Weise wie bei neutralen Oxalaten und Sulfiten der Säurewasserstoff durch basische Reste ersetzt ist.

¹ Wie H_3PO_4 mit einem Atom K, aber nur mit 3 Atomen Ag wohl definierte Salze bildet, verbindet sie sich auch mit mindestens 3, nicht aber mit 2 oder 1 Mol. MoO_3 .

² Falls es sich um Verbindungen handelt, die sich von zwei analog konstituierten isomorphen Oxyden ableiten, scheinen neben den nach obigen Regeln zustande kommenden Verbindungen noch solche zu existieren, in denen eine isomorphe Vertretung des einen Säureanhydrids durch das andere stattfindet. Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 437—465.

³ Die Nichtfällbarkeit der WO_3 in gewissen Phosphor- und Arsenwolframatn kommt hier gar nicht in Betracht: Sie läfst sich darauf zurückführen, daß gewisse Wolframate, z. B. die Metawolframate an und für sich durch Säuren nicht zersetzt werden.

⁴ *Diese Zeitschr.* 4, 368.

⁵ *Compt. rend.* 116, 1441, vergl. Referate *Diese Zeitschr.* 7, 243, 244. /✓

Damit ist aber ein bisher fehlender Zusammenhang zwischen der 7. und 5. Gruppe des periodischen Systems geschaffen! Gerade der Umstand, daß ein dem Körper $\text{KHSO}_4 + \text{KJO}_3$ entsprechender sich von der Salpetersäure ableitender bisher unbekannt war, ist die Veranlassung dafür gewesen, trotz der Analogie in den Salzformen die Jodsäure nicht mit der Salpetersäure zu vergleichen.¹ vielmehr sie der Metaphosphorsäure näher zu stellen und auf diese Ähnlichkeit auch die Fähigkeit der ersteren sich mit Wolframsäure, Molybdänsäure und Chromsäure verbinden zu können, zurückzuführen²: Das ist aber nach den gegebenen Darlegungen gar nicht notwendig, da sie diese Eigenschaft mit allen mehrbasischen Säuren teilt! —

Ein Vergleich der für Phosphor- und Arsenmolybdate und -wolframate vorgeschlagenen Formeln mit denjenigen der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen läßt ohne weiteres die Richtigkeit des in der Einleitung ausgesprochenen Satzes erkennen.

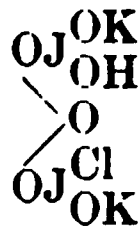
„Bei den sich von Säuren R_2O_5 und RO_3 ableitenden sogenannten komplexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden imstande sind und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Trioxyds.“

Eine Durchmusterung der gut durchforschten übrigen „komplexen“ Verbindungen zeigt, daß ähnliche Gesetzmäßigkeiten auch dort obwalten müssen. —

In chemischer Beziehung kann über die Natur sämtlicher hierher gehörender Körper überhaupt ein Zweifel kaum noch obwalten: Ob

vorschlagen und ihn als Doppelsalz von Kaliumhydrosulfat und -jodat ansprechen zu sollen: Dabei war mir entgangen, daß, wie oben erwähnt, in der wässerigen Lösung nicht ein glatter Zerfall in KHSO_4 und KJO_3 eintritt und eine direkte Darstellung aus den Komponenten unmöglich ist. —

Berücksichtigt man, daß sich das Doppelsalz $\text{KHJ}_2\text{O}_6 + \text{KCl}$ ganz analog verhält, so liegt es nahe, demselben die Konstitution



zuzuschreiben: Bei Zutritt von Wasser würde Abspaltung von HCl oder KCl eintreten können. Ich komme später auf diese und ähnliche halogenhaltige Verbindungen zurück.

¹ *Journ. pr. Chem.*, N. F., **40**, 308, 309.

² *ibid.* 316.

die „freie Säure“ existiert oder nicht, ist für die Beurteilung der Natur derselben ganz gleichgültig: Sie gehören sämtlich in eine Kategorie!

Hat das eine Säureanhydrid dem anderen gegenüber einen ausgesprochenen basischeren Charakter, so ist unter Zuhülfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, wobei ebenso wie bei der Salzbildung die Minimalzahl der aufgenommenen Moleküle des einen Anteils von dessen basischer Natur abhängig ist.¹

Nähern sich beide Säureanhydride in ihrem chemischen Charakter, so bedarf es zu ihrem Zusammentritt der Gegenwart von Basis, die entweder den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt:

bilden sich Kondensationsprodukte von Säure mit saurem Salz oder von sauren Salzen, deren Anzahl um so größer sein wird, je mannichfaltigere Formen die sauren Salze beider Säuren aufweisen.² —

Auch das bisweilen beobachtete Ausbleiben von den einzelnen Komponenten zukommenden Reaktionen bei den zusammengesetzten Körpern ist ganz selbstverständlich³: durch den Zusammentritt verschiedenartiger Atomgruppen muß der ursprüngliche Charakter der Säure verdeckt werden. Das beste Beispiel dafür bieten die interessanten von A. ROSENHEIM beschriebenen Vanadinoxalate⁴ und die von ÉCHARD kürzlich aufgefundenen Molybdänsulfite,⁵ in denen Vanadinsäure und Oxalsäure bzw. Molybdänsäure und schweflige Säure, die sich sonst umsetzen, neben einander existieren, weil in ähnlicher Weise wie bei neutralen Oxalaten und Sulfiten der Säurewasserstoff durch basische Reste ersetzt ist.

¹ Wie H_3PO_4 mit einem Atom K, aber nur mit 3 Atomen Ag wohl definierte Salze bildet, verbindet sie sich auch mit mindestens 3, nicht aber mit 2 oder Mol. MoO_3 .

² Falls es sich um Verbindungen handelt, die sich von zwei analog konstituierten isomorphen Oxyden ableiten, scheinen neben den nach obigen Regeln zustande kommenden Verbindungen noch solche zu existieren, in denen die isomorphe Vertretung des einen Säureanhydrids durch das andere stattfindet. Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 437—465.

³ Die Nichtfällbarkeit der WO_3 in gewissen Phosphor- und Arsenwolframatzen kommt hier gar nicht in Betracht: Sie läßt sich darauf zurückführen, daß gewisse Wolframate, z. B. die Metawolframate an und für sich durch Säuren nicht zersetzt werden.

⁴ *Diese Zeitschr.* 4, 368.

⁵ *Compt. rend.* 116, 1441, vergl. Referate *Diese Zeitschr.* 4, 243, 244.

✓✓

Um die Konstitution dieser Verbindungen unter Benutzung unserer jetzigen Anschauungen über Strukturchemie und Valenz atomistisch zu erklären, bedurfte es nur der Erweiterung bekannter Begriffe: Nicht nur dieselben Säurereste können, wie allseits angenommen, zu kondensierten Säuren zusammentreten, sondern auch verschiedenartige besitzen diese Fähigkeit und der Säurewasserstoff ist nicht nur durch Metalle oder basische Reste, wie bekannt, ersetzbar, sondern auch durch Atomgruppen, die an sich als saure Reste bezeichnet werden müssen. —

Man hat seit Aufstellung des für den Ausbau der anorganischen Chemie so wichtig gewordenen periodischen Systems der Elemente durch das Studium der wechselseitigen Beziehungen von Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen der Elemente viele beachtenswerte Erweiterungen unseres Wissens geschaffen! Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über sogenannte komplexe Verbindungen zeigen, daß diese Forschungen in anderer Hinsicht zu erweitern sind: Es bedarf einer eingehenden Erforschung des Verhaltens der Salze, vor allen der sauren Salze, sämtlicher Gruppen zu einander, um über die Natur einer Unzahl bisher unaufgeklärter künstlich hergestellter und natürlich vorkommender Verbindungen Aufschluß zu erhalten.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, Berlin N. 5. März 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1894.

**Über die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie
über die gleichzeitige Ermittlung ihres Arsengehaltes.**

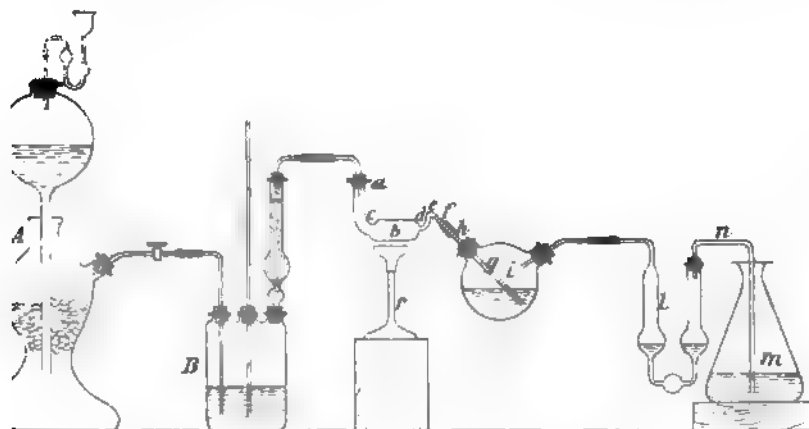
IV. Abhandlung.¹

Von

P. JANNASCH.

Mit einer Figur im Text.

Eine ganz wesentliche Vereinfachung und Vervollkommnung
von mir zuerst allgemeiner angewandten und ausgebildeten Ver-
sinnungsmethode der Sulfide gewährt der nachstehend abgebildete,
von mir benutzte Apparat:



Die obige Zeichnung zeigt den Apparat speziell für die nach
der Erhitzung im Sauerstoffstrome erfolgende vollständige Ver-
sinnung des Arsens in einem Salzsäuregasstrome, und muß man
daher für das Stadium der Sauerstoffbehandlung an Stelle von
ein Gasometer und an Stelle von *B* einen anderen Trocken-
apparat² gesetzt denken. Das die zu analysierende Substanz ent-
haltende Hauptgefäß *b* von 18—20 ccm Inhalt (exkl. Ansatzröhren)
von mir und W. REMMLER schon früher in etwas anderen Di-
mensionen benutzt worden.³ Für den hier vorliegenden Zweck be-

¹ Cf. die früheren Arbeiten im *Journ. pr. Chem.* 39, 321; 40, 280; 41, 566
1 45, 94.

² Eine doppelt tubulierte WOLFFsche Flasche für die konzentrierte Schwefel-
säure und am Schluß mit einem Natronkalkrohr.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1422.

sitzt das Einfüllrohr *a c* eine Länge von 9.8—10 cm bei 10—11 mm im Lichten; die Entfernung von *c* bis *d* beträgt = 6.2 und diejenige von *d* bis zur Spitze *e* = 3.5 cm. Bei *f h* ist das 17.5 cm lange Eintauchrohr *g* eingeschliffen, an der Schliffstelle = 9—8 und am Ende 7.5 mm weit. Von *e* bis zu *f* sind = 2.7 cm und annähernd ebensoviel von *h* bis zum Beginn des Korkstöpsels. Auf die doppelt tubulierte Absorptionskugel *i* folgt das Kondensationsrohr *l*, und den Abschluß des Apparates bildet ein großer ERLÉNMEYER-Kolben von 900 ccm — 1 l Inhalt, bedeckt mit einem Uhrglas, durch dessen Durchbohrung das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr *n* geht. Wenn nötig, kann zwischen *m* und *l* noch ein zweites PÉLIGOT-Rohr eingeschaltet werden. Ein großer Rauminhalt des Endgefäßes *m* ist nicht ohne Bedeutung, indem dadurch die dampfenden Zersetzungsprodukte von gleichzeitig vorhandener Salpetersäure etc. bequem zurück gehalten werden können. Die Erhitzung von *b* wird durch einen sogenannten Spaltbrenner, den man auf eine gewöhnliche Gaslampe aufschraubt, bewirkt.

Zur Analyse nimmt man nicht mehr als 0.6 — höchstens 0.75 g recht feines Pulver und schüttet dasselbe aus dem Wägeschälchen ohne Benutzung eines Einfülltrichters direkt in das Rohr *a c*. Die Art, die Stärke, sowie die Dauer der Erhitzung richtet sich ganz nach der mehr oder weniger leichten Oxydationsfähigkeit und Zersetzlichkeit des zu oxydierenden Sulfids und muß in erster Linie der richtigen und sorgfältigen Beobachtung des Analytikers überlassen bleiben. Durchschnittlich erledigt sich die ganze Reaktion in aller kürzester Zeit, und selten brauchte ich länger als eine halbe Stunde das Glühen fortzusetzen. 0.5 g Pyritpulver waren beispielsweise im Verlaufe von 10—15 Minuten vollkommen oxydiert, und bei der Prüfung erwies sich das in Salzsäure aufgelöste Eisenoxyd als absolut frei von Schwefelsäure. Sogar der relativ sehr widerstandsfähige Arsenkies, desgleichen der noch schwerer angreifbare Kobaltglanz unterlag einer energischen, rasch verlaufenden Zersetzung bei mäßiger Glühtemperatur. Zweifellos wird sich der obige Apparat auch äußerst vorteilhaft anwenden lassen in Fällen, wo bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kalk- oder Barytverbindungen gewisse Mengen des Schwefels in nicht flüchtiger Sulfatform zurückgehalten werden, indem man solche Produkte nachträglich in einem mit Ammonkarbonat beladenen Luftstrome weiterglüht und so den Rest an Schwefelsäure als Ammonsulfat übertreibt. Spezielle Versuche in dieser Richtung werde ich noch anstellen und später hierüber berichten.

Liegen nun arsenhaltige Sulfide vor, so benutzt man am Schluß der Zersetzung den oben in Zeichnung wiedergegebenen Apparat, indem man das Sauerstoffgasometer nebst Trockenflasche mit dem Salzsäuregas-Entwickler *A* und der mit Schutzrohr und einem Chlorcalciumrohr versehenen Schwefelsäure-Trockenflasche auswechselt. Ich beschreibe im folgenden das von mir bei der Analyse des Arsenkieses eingehaltene Verfahren, mir für andere Arsendoppelsulfide noch nähere Angaben vorbehaltend. Die Vorlage *i* ist mit 10%igem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt, dem man 5 ccm konzentrierte Salpetersäure¹ hinzufügt; für die Vorlage *l* und *m* genügt das betreffende Gemisch in mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntem Zustande. Zunächst erfolgt die Oxydation im Sauerstoffstrome. Den Altbrenner, dessen Flamme breit genug zur Umspülung der Gesamtschleife *c d* sein muß, wendet man anfangs in entsprechendem Abstande nur niedrig brennend an, da sich schon hierbei der Beginn der Oxydation durch Selbsterglühung des Pulvers bemerklich macht und darnach freiwillig fortsetzt. Erst nach einiger Zeit steigert man passend die Hitze. Gleichzeitig mit den Schwefeloxiden sublimiert ein Teil des Arsens² als arsenige Säure über, welche man mit der gewöhnlichen Flamme bis über *e* hinaustreibt. Die Erhitzung der Einschliffstelle zur Fortsublimation ist nicht erforderlich, kann aber bei geschickt mit der Flamme ausgeführten Fächerbewegungen ebenfalls geschehen, ohne das Glas³ dadurch dem Zerspringen auszusetzen; die Hauptsache ist ein hinreichend dichter Schluß (ohne Einfettung) bei *f h*.⁴ Hat man lange und stark genug im Sauerstoffstrome erhitzt, so läßt man allmählich erkalten und nimmt dann die Behandlung des Rückstandes in einem getrockneten und wärmeisolierten Salzsäurestrome vor. Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, das Arsen bereits vollständig im Sauerstoffstrome zu oxydieren, was aber nicht gelang (es blieben sogar erhebliche Mengen von Arsen [bis zu 10%] bei dem Eisen zurück). Ein vorsichtiges Erhitzen des Gemisches in einem trocknen Salzsäurestrom mit der freien

¹ Bei den arsenfreien Sulfiden fällt dieser Zusatz von Salpetersäure selbstverständlich weg. Cf. meine früheren Angaben über die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Absorptionsflüssigkeit im *Journ. pr. Chem.* 45, 94.

² Bei zu lebhafter Hitze im Anfang mengt sich dem Sublimat eine Spur des Arsensulfid bei, welches aber später durch das Wasserstoffsuperoxyd vollständig oxydiert wird.

³ Das Kaliglas erwies sich in dieser Beziehung als sehr widerstandsfähig.

⁴ Solche Apparate fertigt die Firma DESAGA in Heidelberg.

Flamme erwies sich ebenso unbrauchbar, weil dabei auch Eisenchlorid mit überdestillierte. Dagegen führte mich die Erhitzung des Gemenges in einem Wasserbade zum Ziele. Zu diesem Zwecke wird das Gefäß *b* in eine mit Wasser gefüllte tiefe Porzellanschale eingetaucht, worauf man bei Kochhitze $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden einen lebhaften Salzsäurestrom über die Substanz leitet. Diese Zeit genügt sicher, wie uns eine größere Anzahl von Analysen zeigte, zur vollständigen Austreibung des Arsens als Arsenchlorür.¹ Präzisere Zeitangaben hierüber sind erst auf Grund weiterer zahlreicher Beobachtungen möglich, wobei auch noch höhere Temperaturgrade in Salzbädern, konzentrierter Schwefelsäure etc. gleichzeitig Berücksichtigung finden sollen. Nach Beendigung der Salzsäuredestillation nimmt man den ganzen Apparat auseinander und verdampft die in einer geräumigen Porzellanhenkelschale gesammelten Vorlageflüssigkeiten auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen (20—25 ccm) ein, wobei man ab und zu der verdampfenden Flüssigkeit kleine Mengen von konzentrierter Salpetersäure hinzufügt, um etwaige Verflüchtigungen von Arsen zu vermeiden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird darauf in einem Becherglase auf ca. 200 ccm verdünnt und in kochender Lösung mit einer ebenfalls kochenden, berechneten Baryumchloridmenge gefällt (für 0.5 g Arsenkies = 0.8 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, oder 8—9 ccm einer 10%igen Lösung). Der erhaltene Niederschlag von Baryumsulfat darf erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert werden. Die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure in der Flüssigkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung in keiner Weise;² vor allem muß aber der erforderliche Überschuss an freier Säure vorhanden sein, um sicher alles Arsen in Lösung zu erhalten, was aber dann keinen Schwierigkeiten begegnet.³ In dem Filtrate ist vor allem der geringe Überschuss an Baryumsalz mit einem gleichfalls möglichst geringen Überschuss an verdünnter Schwefelsäure zu entfernen etc. ehe man unter den vorher erwähnten Bedingungen die Flüssigkeit von neuem in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen zur

¹ Cf. EMIL FISCHER in *Lieb. Ann.* 208, 182 und *Zeitschr. anal. Chem.* 14, 250.

² Cf. hierüber auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 898 (Ref.).

³ Die Schwefelsäure kann übrigens auch in der ursprünglichen, aber genügend verdünnten Gesamtflüssigkeit direkt gefällt werden. Diese Fällung muß aber lange stehen gelassen werden, weil sonst etwas Baryumsulfat gelöst bleibt.

Fällung des Arsens einengt. Hat sich hierbei etwas Kieselsäure abgeschieden, so verdünnt man zunächst mit möglichst wenig Wasser und filtriert davon ab. Die sodann deutlich ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit wird schliesslich kalt mit einer ebenfalls berechneten Menge von Magnesiumchlorid gefällt (für 0.6 g Substanz 0.8—0.9 g $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, oder 4—5 ccm einer 25%igen Lösung) und dieser Niederschlag im wesentlichen so behandelt, wie ich es bereits bei einer früheren Gelegenheit ausführlich beschrieben habe.³ tritt bei dem Übersättigen der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak ein Niederschlag von Thonerdehydrat auf, so ist dessen Entfernung durch Filtration nicht zulässig, da er arsenhaltig sein kann, vielmehr anzuraten, von neuem in Salzsäure zu lösen und später die Arsenfällung bei Gegenwart von etwas Citronsäure (ca. 0.5 g), wobei Aluminium in Lösung bleibt, vorzunehmen. Da sich dem Arsenniederschlag leicht basische Magnesiumverbindungen beimischen können, so ist bei zu hohen Resultaten das Magnesium-Pyroarseniat wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung des Arsens mit überflüssigem Ammoniak unter Zusatz von höchstens 3 Tropfen Magnesiumchloridlösung zu wiederholen.

Der im Oxydationsgefäß verbleibende, nicht flüchtige Rückstand an Eisenoxyd und Gangart wird am zweckmässigsten im Apparate selbst gelöst durch Zufügung von konzentrierter Salzsäure und fortgesetztes Erwärmen im kochenden Wasser.¹ Die Lösung des Eisenoxys erfolgt rasch, besonders unter gleichzeitiger Anwendung von Druck, wozu man einfach die Endröhren des Gefäßes mit Glasstöpselschläuchen gut verschließt. Um Verlusten bei der Entfernung des Gefäßes vorzubeugen, öffne man dasselbe erst nach dem vollständigen Wiedererkalten, worauf man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale spült, um sie darin unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure (zur Oxydation des teilweise zu Chlorür reduzierten Eisens) etwas einzuengen und zu filtrieren. Nach Beseitigung der Gangart wird das Eisen in kochender Lösung mit einem grossen Überschuss von Ammoniak gefällt. Man achte im ammoniakalischen Filtrat auf die eventuelle Gegenwart kleiner Mengen an Zink oder Nickel. Das erhaltene Eisenoxyd sowohl wie das stark ammoniakalische Filtrat zeigten sich bei besonderen Prüfungen

³ *Journ. pr. Chem.* 45, 99.

¹ Eine Erhitzung der Flüssigkeit mit der freien Flamme hat fast regelmäßig ein Zerspringen des Rohrs zur Folge.

als völlig frei von Arsen. Die Reinheit des Eisenniederschlags wurde einmal aus dem normalen Aussehen, dessen Verhalten beim Filtrieren etc. erkannt, sowie durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas endgiltig nachgewiesen. Zu dem ammoniakalischen Eisenfiltrat fügten wir Ammonsulfid und säuerten darauf mit Salzsäure schwach an. Ein Teil dieser nur milchweiß getrübbten Flüssigkeit wurde mit Schwefelkohlenstoff im verschlossenen Cylinder geschüttelt und die völlige Abwesenheit von Arsensulfid durch Klarbleibung der Unterschicht konstatiert;¹ der Hauptflüssigkeitsanteil aber abfiltriert, auf dem Filter gewaschen und mit einer warmen Lösung von anderthalbkohlensaurem Ammon extrahiert, was ein Filtrat lieferte, welches beim Ansäuern nicht die geringste Spur Arsensulfid gab.

Analytische Resultate.

I. Von Herrn H. KÖNIGSBERGER ausgeführt. — 0.700 g Arsenkies aus Freiberg in Sachsen lieferten = 1.011 g BaSO_4 = 0.1390 g S; 0.352 g Fe_2O_3 = 0.2464 g Fe; 0.6130 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ = 0.2968 g As; 0.022 g Gangart und Spuren von Zink.

II. Von Herrn S. GUTMANN ausgeführt. — 0.5153 g Arsenkies von Hohenstein in Sachsen gaben = 0.7505 g BaSO_4 = 0.10315 g S; 0.2567 g Fe_2O_3 = 0.1797 g Fe; 0.4714 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ = 0.2282 g As und 0.0030 Quarz.

I.	II.
As = 42.40 %	As = 44.28 %
Fe = 35.20 „	Fe = 34.87 „
Zn = Spuren	— = — „
S = 19.86 %	S = 20.02 „
Gangart = 3.14 „	Quarz = 0.58 „
<hr/> 100.60 %	<hr/> 99.75 %

Meine im Vorstehenden beschriebene Methode bietet in einer großen Anzahl von Fällen erhebliche Vorteile gegenüber der Oxydation im Porzellanschiffchenrohr. Vorzuziehen ist aber die Benutzung des letzteren bei sehr leichter Zersetzlichkeit der vorliegenden Sulfide, wie Realgar, Antimonit etc. Zu letzterem Zwecke benutze ich gegenwärtig ein 30—35 cm langes, dünnwandiges Kali-glasrohr, an dessen Ende ein engeres Rohr stumpfwinklig angesetzt und in einem Abstände von ca. 5 cm mit einem 15—16 cm langen Einschliffrohr versehen ist. Auch hier kann die Erhitzung der Substanz im Porzellanschiffchen oder Platinschiffchen mit einem einfachen Breitbrenner vorgenommen werden; desgleichen bleibt die Anordnung der mit Wasserstoffsuperoxyd beschickten Absorptions-

¹ Chem. Ztg. 18, 4 (Repert.).

apparate dieselbe. Kleine Mengen sich mitverflüchtigender Oxyde, wie Antimonoxyd und Zinkoxyd, lassen sich nun in dem Rohr besser zurückhalten, indem man den Raum unmittelbar vor der Biegung mit einer kurzen Schicht von Kaliglasstückchen ausfüllt.

Für die Schwefelbestimmungen in bleihaltigen Sulfiden sind wieder besondere Einrichtungen zu treffen,¹ und werde ich daher über diese Verhältnisse später berichten. Meine Art der Arsenisolierung verspricht aber eine ganz allgemeine Anwendbarkeit. Im Interesse technischer Ansprüche will ich auch die erforderlichen titrimetrischen Bestimmungen des Arsens neben Schwefelsäure genauer prüfen.

¹ Cf. meine in dieser Richtung mit K. ASCHOFF zusammen zuerst ausgeführten Versuche im *Journ. pr. Chem.* 45, 103. Der Bleiglanz selbst läßt sich vorläufig wohl am schnellsten nach der Brommethode analysieren (daselbst Seite 111).

Heidelberg, Universitätslaboratorium, März 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1894.

Über die künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen.

Von

CASIMIR VON WOYCZYNSKI.

Bisher sind die dem in der Natur vorkommenden Apatit analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen auf nassem Wege noch nicht dargestellt worden.

Nach einer Anzahl vergeblicher Versuche durch Umsetzung von phosphorsaurem Natron, Chlorbaryum und Flußsäure die fraglichen Verbindungen zu erlangen, führte der nachfolgend beschriebene Weg zum Ziele.

1.88 g Phosphor wurde in gewöhnlicher Weise mittels Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert und die wässrige Lösung derselben mit 26.24 g salpetersaurem Baryt, gelöst in etwas salpetersäurehaltigem Wasser, und 0.7 g einer 57%igen Flußsäure in einer Platinschale zusammengebracht. Beim vorsichtigen Neutralisieren mit Ammoniak schied sich ein körniger Niederschlag ab. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

Durch Umkrystallisieren desselben konnte man größere Krystalle erhalten, welche die bekannten Formen des gewöhnlichen Apatits zeigten. Die Analyse ergab im Mittel von zwei gut miteinander übereinstimmenden Versuchen:

69.31 % Ba,
9.28 „ P,
2.07 „ Fl
0.4 Wasser.

Die Theorie erfordert: 69.3 % Ba
9.4 „ P
1.93 „ Fl

Der Niederschlag bestand demnach aus Baryumapatit, entsprechend der Formel $3(\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8)\text{BaFl}_2$.

In ganz gleicher Weise gelangt man durch Vermischen von Phosphorsäure, salpetersaurem Strontium und Fluorwasserstoffsäure in salpetersaurer Lösung zum Strontiumapatit $3(\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8)\text{SrFl}_2$.

Die Analyse ergab im Mittel aus zwei gut miteinander stimmenden Versuchen:

58.52 % Sr
12.57 „ P
2.68 „ Fl
0.4 „ Wasser.

Die Theorie erfordert: 58.3 % Sr
12.5 „ P
2.57 „ Fl

Zur Darstellung der der Thomasschlacke entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ba}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{Sr}(\text{OH})_2$ wurde nach einer Anzahl vergeblicher Versuche der folgende Weg gefunden:

Es wurden bei möglichstem Luftabschluß 14 g reines Baryumoxydhydrat und 4 g Natriumoxydhydrat in einem Silbertiegel zusammengeschmolzen und dann 5 g phosphorsaures Natron langsam eingetragen. Sofort krystallisierten der Thomasschlacke entsprechende kleine quadratische Tafeln aus.

Es erwies sich als unmöglich diese Krystalle ohne jede Zersetzung von der Schmelzmasse zu trennen, doch konnten dieselben durch einfaches Auskochen mit Wasser leicht von dem größten Teil der Schmelze geschieden werden.

Als Mittel zweier gut miteinander stimmender Analysen ergab sich:

69.1 % Ba	Die Theorie würde erfordern: 72.7 % Ba
6.5 „ P	8.2 „ P

In ganz gleicher Weise gelang es, durch Zusammenschmelzen von 15 g Strontiumhydrat und 7 g Natriumhydrat und Eintragen von 6 g phosphorsaurem Natron die Verbindung $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{SrO}$ herzustellen, welche ebenfalls in quadratischen Tafeln krystallisiert.

Zwei miteinander gut stimmende Analysen ergaben im Mittel:

61.15 % Sr	Die Theorie würde verlangen: 62.9 % Sr
7.83 „ P	11.1 „ P

Die vorstehenden Versuche sind auf Veranlassung von Professor VALTHER HEMPEL im Laboratorium desselben ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1894.

Über Thalliumtrijodid und seine Beziehung zu den Trijodiden der Alkalimetalle.

Von

H. L. WELLS und S. L. PENFIELD.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Die bekannte Ähnlichkeit zwischen den Thallosalzen und manchen der entsprechenden Alkalisalze bestimmte uns, Thalliumtrijodid darzustellen und seine Krystallform mit derjenigen der Alkalitrijodide² zu vergleichen. Als Resultat fanden wir, daß TlJ_3 in der Form bemerkenswert gut mit RbJ_3 und CsJ_3 übereinstimmt, wonach ein Fall von Isomorphismus zwischen den höheren Jodiden des Thalliums und der Alkalimetalle festgestellt ist.

Dieser Isomorphismus ist von speziellem Interesse, weil unser Studium der Trihalogenverbindungen des Cäsiums uns früher zu dem Schlusse führte, daß dieselben die Struktur von Doppelsalzen besitzen. Wir betrachten unsere Beweise für diese Doppelsalzstruktur als sehr strenge, und da die Folgerung notwendig erscheint, daß Isomorphismus die gleiche Atomanordnung anzeigt, so sind wir trotz der anscheinenden Trivalenz des Thalliums in Thallverbindungen zum Schlusse gezwungen, daß auch das TlJ_3 ein Doppelsalz ist, welchem die Formel TlJ.J_2 zukäme. Man kann zur Zeit nicht sicher behaupten, daß alle Thallisalze ähnlich konstituiert sein müssen, denn es ist möglich, daß Thalliumtrijodid überhaupt keine wahre Thalliverbindung ist, und daß Thalli-Sulfat, -Nitrat etc. eine ganz andere Konstitution besitzen. Zugegeben, daß Thalliumtrijodid ein Doppelsalz ist, so ist es wahrscheinlich, daß auch manche anderen Verbindungen, in welchen man höhere Valenzen von Elementen annimmt, in Wirklichkeit die Struktur von Doppelsalzen oder „Additionsprodukten“ besitzen.

Thalliumtrijodid wurde zuerst von NICKLES³ beschrieben, welcher es durch Verdampfen einer ätherischen Lösung von Thallojodid und Jod darstellte. NICKLES giebt an, daß er es nicht in reinem Zustande erhielt, sondern daß sein Produkt stets einen Überschufs an

¹ Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.

² Diese Zeitschr. 1, 83 und 442.

³ Journ. Pharm. [4] 1, 25.

Jod enthält. Er beschreibt die Krystallform, und jene Resultate sollen später erwähnt werden.

Wir haben die Methode von NICKLES dahin abgeändert, daß Alkohol als Lösungsmittel benutzt wurde, wonach wir keine Schwierigkeiten, ein reines Produkt zu erhalten, vorhanden. Angewandt wurde etwas mehr als die berechnete Menge Jod, worauf die durch längeres Erhitzen hergestellte Lösung über Schwefelsäure eingeeengt wurde, bis Krystallisation stattfand. Die resultierenden Krystalle waren häufig von bedeutendem Umfang, vollkommen schwarz und von prächtigem Glanze, der sich an der Luft langsam verlor. Eine Probe des einfach zwischen Papier gepreßten Salzes ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden:	Berechnet für TlJ_3 :
Thallium	34.22	34.87
Jod	64.80	65.13

Die Untersuchung der Krystalle hat ergeben, daß sie rhombisch und isomorph mit den rhombischen Alkali-Trihalogeniden sind. Außerdem wurden alle beobachteten Formen ebenfalls an den Kalisalzen gefunden; es sind dieses die folgenden:

$$a, 100, \infty \text{ } \bar{P} \infty, c \text{ } 001, 0P, d \text{ } 011, \bar{P} \infty, p, 111, P, \\ b, 010, \infty \text{ } \bar{P} \infty, g \text{ } 012, \frac{1}{2} \text{ } \bar{P} \infty, e, 102, \frac{1}{2} \text{ } \bar{P} \infty.$$

Der Habitus ist in Figur 1 und 2 gezeigt, wobei der letztere auffallend gleich demjenigen des aus Alkohol auskrystallisierten J_3 ist.

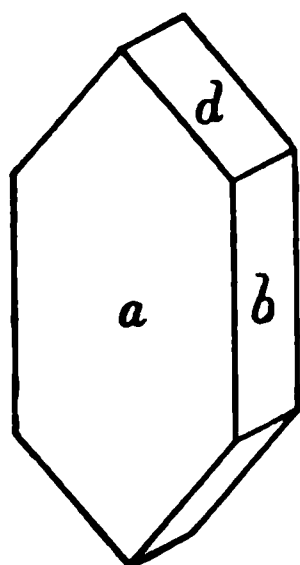
Die als fundamental ausgewählten Messungen sind

$$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1 = 96^\circ 34' \text{ und } e \wedge e, 102 \wedge 10\bar{2} = 78^\circ 48'$$

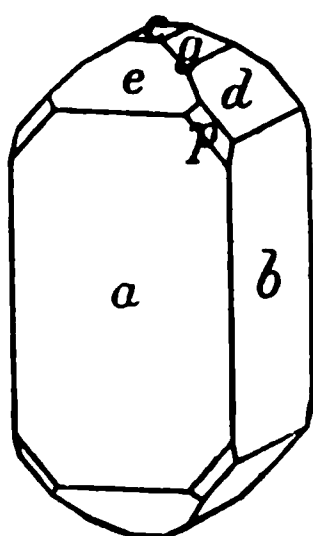
und liefern das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0.6828 : 1 : 1.1217.$$

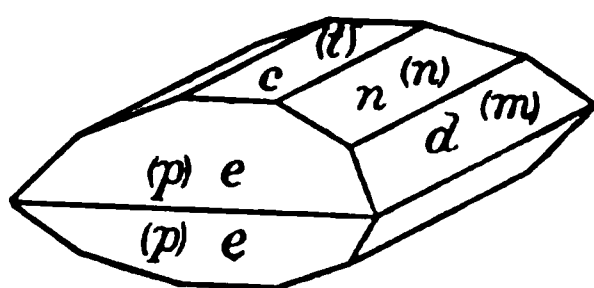
Das Doma g wurde bestimmt durch Messung von $g \wedge g, 2 \wedge 0\bar{1}2 = 58^\circ 34'$, berechnet $58^\circ 34'$, und die Pyramide p durch ihre Lage in den Zonen $a-d$ und $d-e$.



Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.

Eine Beschreibung dieses Salzes, sowie eine Figur desselben ist von NICKLES mitgeteilt. Sein aus Äther auskrystallisiertes Salz besaß den in Figur 3 gezeigten Habitus, worin die eingeklammerten Buchstaben die von ihm benutzten sind und die Stellung geändert ist, um der Orientierung an den Alkali-Trihalogeniden zu entsprechen. Er betrachtete p als Prisma, t als Makropinakoid und m und n als Bracchydomen. Berechnungen sind nicht angeführt und nur die folgenden vier Messungen mitgeteilt:

Messung von NICKLES.	Berechnet aus den Messungen d. Verf.
$p \wedge p = 100^{\circ} 15'$,	$101^{\circ} 12'$ für $e \wedge e$, $102 \wedge 102$
$p \wedge t = 39^{\circ} 22'$,	$39^{\circ} 24'$ „ $e \wedge c$, $102 \wedge 001$
$p \wedge m = 61^{\circ}$	$59^{\circ} 3'$ „ $e \wedge d$, $102 \wedge 011$
$n \wedge t = 19^{\circ} 25'$,	$20^{\circ} 30'$ $013 \wedge 001$

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Winkeln ist nicht sehr groß, doch können die Messungen von NICKLES nicht sehr genau sein; denn wenn wir $p \wedge t = 39^{\circ} 22'$ und $n \wedge t = 19^{\circ} 25'$ als fundamental annehmen, so finden wir durch Rechnung $p \wedge p = 101^{\circ} 16'$ und $p \wedge m = 57^{\circ} 55'$, welche beträchtlich von seinen Messungen abweichen. Die Krystalle von NICKLES unterscheiden sich von den unseren nicht nur im Habitus, sondern auch dadurch, daß sie das $\frac{1}{3}$ Bracchydoma n, 013 haben, welches weder an dem aus Alkohol dargestellten TlJ_3 , noch an einem der von uns dargestellten Alkali-Trihalogenide beobachtet wurde.

Die sehr nahe Übereinstimmung zwischen den Formen der Trijodide des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums ist aus der folgenden Tabelle der Achsenverhältnisse ersichtlich.

RbJ_3	$a : b : c = 0.6858 : 1 : 1.1234$
CsJ_3	„ „ „ $= 0.6824 : 1 : 1.1051$
TlJ_3	„ „ „ $= 0.6828 : 1 : 1.1217$

Unsere frühere Beobachtung, daß der Ersatz eines Metalls durch das andere in den Trihalogenverbindungen für gewöhnlich wenig oder keinen Einfluß auf die Krystallform ausübt, wird durch diese Verhältnisse sehr nachdrücklich bestätigt, und die bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen dem Rubidiumtrijodid und der Thalliumverbindung ist sehr auffallend in Anbetracht des großen Unterschiedes zwischen den Atomgewichten der beiden Metalle.

Wir hofften, ein Thalliumpentajodid darstellen zu können, um eventuell seine Form mit der des Cäsiumpentajodides zu vergleichen, doch konnte auch bei Anwendung wachsender Jodmengen beim Thal-

amtrijodid in alkoholischen Lösungen kein Anhalt für die Existenz einer solchen Verbindung gewonnen werden.

Die außerordentlich nahen Beziehungen des Thalliums zu den Alkalimetallen, was die Thalloverbindungen anbetrifft, und die weitere Ähnlichkeit, welche in der vorliegenden Mitteilung festgestellt wurde, haben uns bestimmt, die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß das Thallium im periodischen System der Elemente am unrichtigen Platze steht, und daß es in Wirklichkeit zu den Alkalimetallen gehört. In MENDELEJEFFS Tabelle sind zwei Lücken in der Gruppe der Alkalimetalle, entsprechend Atomgewichten von etwa 170 und 220. Das eine derselben ist geringer, das andere größer als das angenommene Atomgewicht des Thalliums, so daß in Anbetracht dieser Zahlen Thallium aus zwei elementaren Alkalimetallen bestehen könnte. Obwohl aus anderen Betrachtungen die Wahrscheinlichkeit, daß Thallium aus zwei Elementen zusammengesetzt sei, sehr gering zu sein schien, hielten wir es für wünschenswert, die Frage experimentell zu prüfen.

Etwa 200 g Thallium wurden in das Nitrat verwandelt und dieses systematisch durch Krystallisation fraktioniert, bis etwa $\frac{1}{20}$ des Salzes als wiederholt umkrystallisierter Teil zurückblieb und etwa ein weiteres 20tel in einer schließlichen Mutterlauge enthalten war. Aus jeder dieser beiden Fraktionen wurde Thallochlorid durch Umwandlung in Sulfat, Fällen von Verunreinigungen durch Schwefelwasserstoff und schließliches Fällen von Thallochlorid durch Salzsäure dargestellt. Die Niederschläge wurden sorgfältig ausgewaschen, bei 100° getrocknet und das Chlor als Chlorsilber bestimmt, um das Atomgewicht des Metalles in jeder Fraktion zu erhalten. Das Chlorsilber wurde im GOOCH-Tiegel gewogen, eine Methode, welche in genauen Wägen dieser Substanz im höchsten Grade empfohlen werden kann.

Folgende Resultate wurden erhalten, wobei die Gewichte in der Klammer angegeben sind:

	Krystallisierte Fraktion.	Gelöste Fraktion.
Angewandtes TlCl	3.9146 g	3.3415 g
Erhaltenes AgCl	2.3393 „	1.9968 „
Atomgewicht des		
Thalliums (O = 16)	204.5	204.5

Es war nicht zu erwarten, daß man absolut genaue Werte für das Atomgewicht des Thalliums erhalten würde; da aber in beiden

Fällen dieselbe Methode der Reinigung und Analyse benutzt ward, so sind die Resultate miteinander vergleichbar, und ihre genaue Ubereinstimmung zeigt, daß das Fraktionieren des Nitrats keine Änderung im Atomgewicht des Thalliums bewirkt hatte. Hierdurch war also kein Anhaltspunkt dafür gegeben, daß Thallium nicht homogen ist.

Sheffield Scientific School, New-Haven, Connecticut, Januar 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1894.

Über das gelbe Arsen.

Von

J. W. RETGERS.

In meiner im vorigen Jahre in dieser Zeitschrift¹ publizierten Arbeit über die Sublimationsprodukte des Arsens ist von mir bei der Besprechung der gelben Modifikation dieses Metalloids leider die Darstellung desselben mittels Destillation im Vacuum von Herrn A. SCHULLER in Budapest übersehen. Als Entschuldigungsgrund möge angeführt sein, daß die betreffende Arbeit in einer mir nicht zugänglichen ungarischen Zeitschrift² publiziert war. Nachträglich erlaube ich mir hier das Versäumnis einzuholen.

Schon im Jahre 1883 publizierte Herr SCHULLER die interessanten Ergebnisse seiner Destillationsversuche im Vacuum³, welche er mittels einer von ihm selbst (1881) konstruierten und beschriebenen⁴ selbstthätigen Quecksilberluftpumpe vornahm. Er erhielt auf diese Weise bei verhältnismäßig niedriger Temperatur manches Metall und Metalloid in reinem Zustande und in schönen Krystallen, wie z. B. Cd, Zn, Mg, Te, As, Sb, Bi etc.⁵ Beim Arsen entstand als leicht flüchtiges Sublimationsprodukt ein gelber Körper, welcher jedoch höchst unbeständig war und sich bald schwärzte. SCHULLER hielt das für eine besondere Modifikation des Arsens.

Weil ENGEL, wie ich auch in meiner Arbeit angab,⁶ in seiner im selben Jahre (1883) erschienenen Arsenarbeit die gelbe Modi-

¹ Diese Zeitschr. (1893) 4, 403—439.

² Mathem. u. naturw. Ber. aus Ungarn (1889) 6, 94.

³ Wiedem. Ann. (1883) 18, 317.

⁴ Wiedem. Ann. (1881) 13, 528.

⁵ Es ist sehr zu bedauern, daß diese (sowohl für die Reindarstellung, als für die Erzeugung schöner Krystalle) höchstwichtigen Sublimationen im Vacuum nicht in den Lehrbüchern erwähnt sind. In GRAHAM-OTTO, dessen Nachträge bis Mitte 1888 gehen, ist weder das gelbe As SCHULLERS, noch eins der übrigen sublimierten Metalle erwähnt. Ebensowenig in GMELIN-KRAUT bei der Besprechung des gelben Arsens (2, 2. Abh., 547). — Sogar das neueste Handbuch DAMMERS erwähnt beim Tellur ([1892] 1, 716) nicht dessen leichte (weit unter dem Schmelzpunkt liegende) Sublimierbarkeit im Vacuum und die hierbei gebildeten, prachtvollen, säulenförmigen Tellurkrystalle (SCHULLER, l. c. 320).

⁶ l. c. 421.

fikation BETTENDORFFS nicht annahm, indem er eine Verwechslung mit dem gelben Arsendampf vermutete, und weil BETTENDORFF selbst die gelbe Modifikation für nicht bewiesen hielt,¹ hat SCHULLER im Jahre 1889 seine Sublimationen des Arsens im Vacuum wiederholt.

Um die Vermutung, daß vielleicht etwas gelbes Schwefelarsen die Ursache des gelben Sublimates war, zu entkräften, wurde vollkommen schwefelfreies As angewandt. Auch aus reinem As_2O_3 und reinem Zink entstand dasselbe gelbe Sublimationsprodukt, so daß dies mit großer Wahrscheinlichkeit als eine besondere Arsenmodifikation anzunehmen ist.

Haupteigenschaften desselben sind 1) die enorm leichte Flüchtigkeit im Vacuum (schon bei mäßiger, für die Hand noch erträglicher Hitze, also vielleicht zwischen 50 und 100° C. verflüchtigt es und schlägt sich wieder auf kalten Stellen der Rohre nieder) und 2) die Unbeständigkeit, indem der anfänglich hellgelbe² Beschlag von selbst bald braun und schwarz wird.

Eine andere Frage ist, ob das SCHULLERSche gelbe Arsen mit dem BETTENDORFFschen gelben As identisch ist, welches letztere durch Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom entstehen soll.³

Ich kann dies nicht glauben. Was BETTENDORFF beobachtet hat, halte ich, wie ich früher angab,⁴ für den braunen bis gelbbraunen festen Arsenwasserstoff AsH . Arsen hat in der Hitze ein viel zu großes Vereinigungstreben für Wasserstoff, als daß eine so instabile Modifikation im freien Zustande in warmem Wasserstoff würde auftreten können.⁵

Ob das SCHULLERSche gelbe Arsen wirklich eine besondere Modifikation ist, oder vielleicht aus einer Verbindung oder Verunrei-

¹ Auch GEUTHER erwähnt in seiner 1887 erschienenen Arsenarbeit (*Lieb. Ann.* [1887] 240, 212) das SCHULLERSche gelbe As nicht.

² SCHULLER (l. c. 100) betont ausdrücklich, daß Arsendampf immer vollkommen farblos ist, so daß die gelbe Farbe stets einer anderen Ursache zuzuschreiben ist.

³ Siehe meine Arbeit S. 420 u. 421.

⁴ l. c. 433.

⁵ Merkwürdig ist, daß obwohl BETTENDORFF selbst das Arsen im Vacuum sublimierte, er hierbei jedoch kein gelbes As erhielt. SCHULLER schrieb dies dem zu, daß B.s Vacuumrohr im oberen Teile nicht genügend abgekühlt war, so daß sich die gelbe Modifikation nicht bilden konnte, sondern direkt das undurchsichtige Arsen sich absetzte.

nigung¹ des Arsens besteht, dies ist nach den sorgfältigen Versuchen des genannten Forschers vorläufig wohl im ersteren Sinne zu entscheiden, obwohl die Analyse des Produktes nicht gemacht worden und diese überhaupt auch wohl kaum möglich ist.

Unsicher ist nach SCHULLER noch der Aggregatzustand des gelben Arsens, indem es nicht auszumachen war, ob der gelbe Beschlag fest oder flüssig war. Letzteres hält SCHULLER für durchaus nicht unwahrscheinlich.

Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil es, wie ich früher² erwähnte, noch immer unentschieden ist, wie flüssiges (geschmolzenes) Arsen aussieht, nämlich durchsichtig gelb wie geschmolzener Phosphor, oder undurchsichtig metallisch wie Quecksilber. Ich halte ersteres für durchaus nicht unwahrscheinlich. Versuche, das Arsen in dicken, schwer schmelzbaren Glasröhren geschmolzen zu erhalten, führten bei mir zu keinem Resultat. Von einer Fortsetzung dieser Versuche wurde umsomehr Abstand genommen, als bei der Glühhitze die Entscheidung der Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit sehr schwer war.

Schließlich macht SCHULLER auf die Analogie zwischen dem farblosen Phosphor und dem gelben Arsen aufmerksam. — Möchte sich die Existenz der gelben Arsenmodifikation später bestätigen, so würde nach meiner Ansicht die Analogie zwischen P und As sogar bei jeder der drei Modifikationen auftreten, wie folgt:

Phosphor a) farblose reguläre Modifikation,³

¹ Eine leicht flüchtige Verunreinigung des Arsens wäre insoweit nicht ganz unmöglich, weil manches Metall bei der Destillation im Vacuum anfänglich ein geringes abweichendes Sublimat liefert, wie z. B. das Zinn, welches, obwohl selbst nicht flüchtig, bei der ersten Erhitzung im Vacuum einen braunen durchsichtigen Beschlag lieferte, welcher bei der zweiten nicht mehr erhalten werden konnte (SCHULLER, *Wied. Ann.* 18, 321). Eine ähnliche leicht flüchtige Beimischung zeigt das Wismut, das Zink und sogar auch die Kohle. Den geringen durchsichtigen braunen Anflug bei letzterem Körper kann ich jedoch nicht mit SCHULLER für „durchsichtige, verflüchtigte Kohle“ halten, sondern betrachte ihn als einen H-armen Kohlenwasserstoff. Die letzten Reste des Wasserstoffes sind bekanntlich äußerst schwierig durch Glühen aus Kohle zu entfernen. Ähnliches könnte auch bei dem Arsen der Fall sein, obwohl es, wie gesagt, wenig wahrscheinlich ist.

² l. c. 404, Anm. 1. LANDOLT und MALLEY haben zwar die Schmelzung konstatiert, nicht aber das flüssige As beobachtet.

³ SCHULLER, l. c. 99, spricht von dem „wachsartigen amorphen Phosphor.“ Der gelbe (richtiger farblose) Phosphor ist durchaus nicht amorph, sondern

- b) hellrote (vermutlich reguläre) Modifikation,¹
 - c) dunkelrote bis undurchsichtig hexagonale Modifikation (sog. metallischer Phosphor).
- Arsen
- a) gelbes Arsen SCHULLERS,
 - b) schwarze (vermutlich reguläre)² Modifikation,
 - c) silberweifse hexagonale Modifikation.

bestimmt krystallinisch regulär. Siehe meine Abhandlung in *Dieser Zeitschr.* 5, 220, Anm. 1.

¹ Und nicht amorph wie Herr MUTHMANN behauptete. Siehe *Diese Zeitschr.* 5, 227. Als ein Beispiel, wie leicht oft die Verwechslung von amorph und regulär stattfinden kann, möge das Jodsilber AgJ angeführt werden, dessen von Herrn O. LEHMANN (*Molekularphysik* [1888] 1, 167) ursprünglich für amorph gehaltene labile Modifikation in Wirklichkeit regulär-krystallinisch (Hauptform Oktaëder) und isomorph mit Chlorsilber ist.

² *Diese Zeitschr.* (1893) 4, 424.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1894.

Chemische Untersuchung des Topases.

Von

P. JANNASCH und J. LOCKE.

Die chemische Struktur des Topases.¹

Im weiteren Anschluß an unsere erste Publikation über den uns aufgefundenen und sicher festgestellten Wassergehalt des Topases wollen wir im nachfolgenden einige vollständige Analysen des Minerals mitteilen, welche uns zur Aufstellung einer einfachen, mit den krystallographischen wie optischen Verhältnissen dieser siliciumhaltigen Siliciumverbindung im schönsten Einklange stehenden chemischen Formel führten.

In erster Linie galt es, eine passende Aufschliessungsform für den Topas zu finden, um sämtliche etwa vorhandene Bestandteile desselben, besonders die Alkalien zu bestimmen. Hierbei stießen wir gleich auf die allergrößten Schwierigkeiten, denn weder das anhaltend geglühte, noch ein durch Schlämmen auf den höchsten Grad der Feinheit gebrachtes Material war vollständig aufschliessbar durch Salpetersäure und Schwefelsäure, oder durch Ammoniumfluoridschmelzen.² Selbst Gemische von letzterem Salze mit Ammoniumsulfat erwiesen sich hier als ungenügend. Daraufhin unternahmen wir schließlich eine Reihe von Aufschliessungsversuchen mit chemisch reinem Bleioxyd. Diese Methode, welche sich uns bald als recht zufriedenstellend und bequem erwies, führten wir wie folgt aus. Ungefähr 1—0.8 g fein gepulverter Topas wurden mit der fünffachen Menge Bleioxyd im Platintiegel innig gemischt und 15—20 Minuten lang starr geglüht. Die erhaltene Schmelze wird nun schnell abgekühlt und in eine große Platinschale gegeben,³ worin sie mit konzentrierter Salpetersäure unter sorgfältigem Zerteilen solange auf dem Wasser-

¹ Cf. unsere erste Mitteilung in *Dieser Zeitschr.* 6, 168. — Soeben erfahren wir brieflich, daß Herr S. L. PENFIELD gleichfalls den Wassergehalt der Topase nachgewiesen hat und seine Arbeit in dem *Amer. Journ. Sc. (Silliman)* veröffentlicht werden wird.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 218.

³ *Jahrb. Mineral.* (1883) 2, 123.

bade zu digirieren ist, bis sich alles Bleioxyd vollständig in das weisse Nitrat verwandelt hat. Die im Platintiegel zurückgebliebenen Reste werden für sich ähnlich behandelt und die zwei Flüssigkeiten zuletzt vereinigt. Hierauf verdampft man zur Trockne, erhitzt den Rückstand noch eine halbe Stunde im Luftschranke auf 110° , durchfeuchtet sodann die Salzmasse mit konzentrierter Salpetersäure, verdünnt entsprechend, erwärmt von neuem und extrahiert zunächst die löslichen Salze der Hauptmenge noch mit heissem Wasser, um jetzt erst alle Kieselsäure abzufiltrieren und gut auszuwaschen. Diese Kieselsäure wurde im Platintiegel geglüht und gewogen. Nach der Behandlung derselben mit Flußsäure und Schwefelsäure u. s. f. betrug der Rückstand durchschnittlich 0.0060 g,¹ wovon ein kleiner Teil (0.0005—0.0010 g) aus Thonerde, die Hauptmenge aber aus Bleisulfat bestand.

Außer dieser Bestimmungsart der Kieselsäure haben wir noch die Ammonkarbonatmethode angewandt, bestehend in der Aufschliessung des Topases mit der sechsfachen Menge Kaliumkarbonat, Behandlung der Schmelze mit heissem Wasser, wiederholter Fällung des löslichen Teiles mit Ammonkarbonat etc., ein jedenfalls sehr mühsames und zeitraubendes Verfahren. Im Durchschnitt fielen die letzteren Kieselsäurewägungen um 0.5—1 % höher aus als diejenigen der Bleioxydschmelze. Gleichzeitig ist damit der Beweis geliefert, daß bei Gegenwart von starker Salpetersäure sich aus den vorliegenden Gemischen von Kieselsäure und Flußsäure oder Fluorid kein Siliciumfluorid entwickelt. Ob wirklich sehr kleine Mengen an Kieselsäure bei der Bleioxydmethode verloren gehen, kann sich erst aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen sicher ergeben, welche hoffentlich auch zur Umgehung des Fehlers führen werden. Bis auf weiteres haben wir in unseren vollständigen Analysen die nach der Ammonkarbonatmethode erzielten Werte aufgenommen.² —

Das bei der Bleioxydmethode gewonnene Kieselsäurefiltrat macht man mit Ammoniak fast neutral und fällt sodann das Blei bei mäßiger Wärme mit Schwefelwasserstoff³ heraus. Der so resultierende Sulfidniederschlag setzt sich sehr vollkommen ab und ist

¹ Die nach dem Ammonkarbonatverfahren isolierte Kieselsäure hinterließ im Durchschnitt 0.0050 g Rückstand.

² Cf. Fluorbestimmung in dem *Jahrb. Mineral.* (1883) 2, 123.

³ Wir müssen hier darauf aufmerksam machen, daß selbstverständlich alle Operationen in Platingefäßen auszuführen sind, das Einleiten des Gases durch ein Platinrohr, das Abfiltrieren des Bleisulfids auf einem Platintrichter etc.

sch abfiltrierbar und auswaschbar. Nachdem man aus diesem Filtrat durch Abdampfung allen Schwefelwasserstoff entfernt hat, kocht man dasselbe in der Kochhitze mit einem mäßigen Überschuss von Ammoniak.¹ Der entstandene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd wird ohne Verzug abfiltriert, 5—6mal mit heißem Wasser ausgewaschen, wieder in Salpetersäure gelöst, von neuem mit Ammoniak ausgeschieden und nun erst mit kochendem Wasser vollständig gewaschen. Diese zweimalige Ausfällung der Thonerde mit Ammoniak ist nötig, um das leicht mögliche Mitreißen von Alkali etc. zu vermeiden.² Die zwei Thonerdefiltrate werden gemeinschaftlich eintrocknet und schließlich die Ammonsätze durch Glühen verjagt. Der Rückstand erwies sich stets als kalkfrei, enthielt jedoch kleine Mengen von Kali und Natron und in einem Falle auch etwas Magnesia, welche in bekannter Weise mit Quecksilberoxyd getrennt wurden.³ Das Fluor wurde als Calciumfluorid⁴ gewogen. Schmilzt man hierzu den Topas mit der sechsfachen Menge Kaliumkarbonat auf, unter alleiniger Benutzung eines gewöhnlichen Gasbrenners, so hat man keinerlei Verluste an Fluor bei der Operation des Schmelzens zu befürchten, wie solches bei Anwendung des höher schmelzenden und schwieriger aufschliessenden Natriumkarbonats öfter möglich ist, so daß ein besonderer Zusatz von Kieselsäure⁵ verflüssig war.

Analytische Resultate.

I. Analyse. — Topas aus Capao da Lana in Brasilien. Große rotbraune Kristalle.

140 g gaben = 0.2677 g SiO_2 und 0.2171 g CaF_2 .

659 g Topas gaben = 0.3791 g Al_2O_3 ; 0.0026 g MgO ; 0.0133 g K_2PtCl_6 und 0.0043 g NaCl .

954 g lieferten = 0.0140 g H_2O = 2.82% und 0.6308 g Substanz = 0.0164 g H_2O = 2.60%.

II. Analyse desselben Materials.

554 g gaben = 0.3156 g SiO_2 und 0.2585 g CaF_2 .

1075 g Substanz gaben = 0.4561 g Al_2O_3 ; 0.0216 g K_2PtCl_6 und 0.0057 g NaCl .

263 g Topas lieferten = 0.0140 g H_2O = 2.66% H_2O .

¹ Cf. *Jahrb. Mineral.* (1888) 1, 196.

² Cf. *Tscherm. min. petr. Mitt.* (1878) 1, 522.

³ *Diese Zeitschr.* 6, 59.

⁴ *Jahrb. Mineral.* (1883) 2, 123.

⁵ Cf. RAMMELSBERG, *Journ. pr. Chem.* 96, 7.

III. Analyse. — Topas vom Ilmengebirge. Große wasserhelle Krystalle.
 0.8054 g Topas gaben = 0.2642 g SiO_2 und 0.2818 g CaF_2 .
 0.9838 g gaben = 0.5425 g Al_2O_3 = 55.13%; 0.0174 g K_2PtCl_6 und 0.0109 g NaCl .
 0.6663 g Topas gaben = 0.3657 g Al_2O_3 = 54.89% (Mittel der zwei Thonerdebestimmungen = 55.02%).
 0.5422 g gaben = 0.0057 g H_2O = 1.05% und 0.5554 g = 0.0055 g H_2O = 0.99% (Mittel = 1.02%).

IV. Analyse. — Kleine klare hellfarbige Krystalle von Schneckenstein.
 0.7271 g Topas gaben = 0.2424 g SiO_2 und 0.2564 g CaF_2 .
 0.6656 g gaben = 0.3652 g Al_2O_3 ; 0.0137 g K_2PtCl_6 und 0.0073 g NaCl .
 0.5743 g Substanz lieferten = 0.0073 g H_2O = 1.27% und 0.5564 g = 0.0071 g H_2O = 1.28%.

Prozentische Zusammensetzung.

	I. Brasilien.	II. Dasselbe Material.	III. Ilmengebirge.	IV. Schneckenstein.
SiO_2	32.89	33.03	32.80	33.34
Al_2O_3	56.63	56.49	55.02	54.87
F	12.96	13.06	16.91	16.94
H_2O	2.82	2.66	1.02	1.28
MgO	0.39	0.35	—	—
K_2O	0.39	0.52	0.42	0.40
Na_2O	0.28	0.36	0.59	0.59
Die dem F entsprechende Menge an O	106.36	106.47	106.76	107.42
	5.47	5.50	7.12	7.13
	100.89	100.97	99.64	100.29

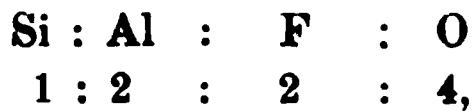
Nach Ausschluss der als zufällige Bestandteile angenommenen Alkalien, sowie der Magnesia und Umrechnung der obigen Analysen auf 100, ergeben sich die folgenden Atom-Äquivalente:

	Si	Al	$\text{F} + (\text{OH}) = [\text{F.OH}]$	O
I. II.	0.5446	1.0992	$0.6784 + 0.3000 = 0.9784$	2.2625
III.	0.5495	1.0852	$0.8935 + 0.1137 = 1.0072$	2.2262
IV.	0.5546	1.0745	$0.8889 + 0.1424 = 1.0313$	2.2100

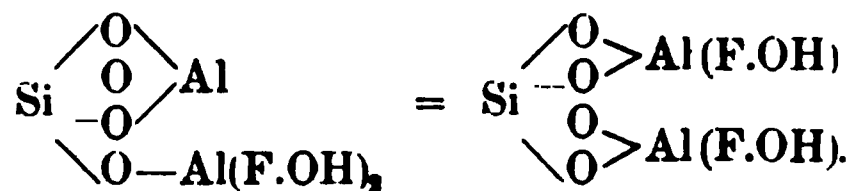
mit den nachstehenden Verhältnisswerten:

Si : Al : F(OH) : O
 I. II. 1 : 2.03 : 1.81 : 4.14
 III. 1 : 1.98 : 1.84 : 4.05
 IV. 1 : 1.94 : 1.86 : 3.98

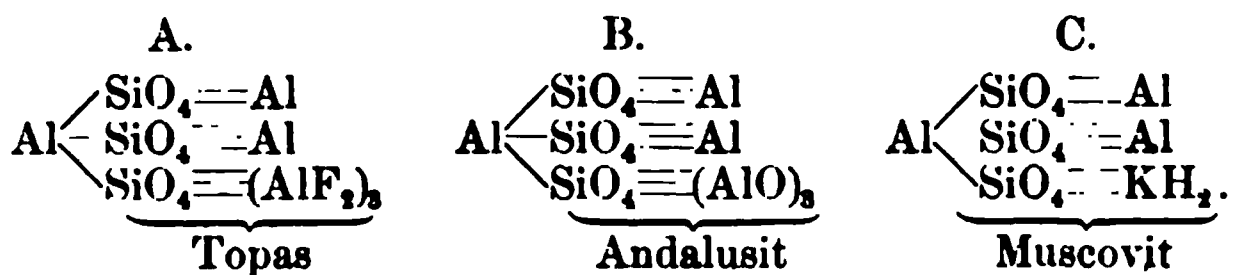
das ist



welche zu der Formel $\text{SiO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{F.OH})_2$ leiten oder



Die früheren Analysen von Topas führen in der Regel zu der empirischen Formel $\text{Si}_6\text{O}_{25}\text{Al}_{12}\text{F}_{10}$, die betrachtet werden kann als eine isomorphe Mischung von Andalusit ($\text{SiO}_4 \cdot \text{Al} \cdot \text{AlO}$) und einem analog zusammengesetzten Fluorsilikat, in welchem die einwertige Gruppe AlO durch das ebenfalls einwertige Symbol AlF_2 ersetzt ist. Eine solche Annahme erscheint geboten einmal wegen der bedeutenden Schwankungen in den Axenverhältnissen bei Topasen mit verschiedenem Fluorgehalt und andererseits wegen seiner Umänderung, wie auch derjenigen des ihm so nahe verwandten Andalusits in Muscovit. Diese letztere chemische Verwandlung haben bereits CLARKE und DILLER¹ theoretisch zu erklären versucht, indem sie die einfachen Formeln dieser Mineralien verdreifachten:



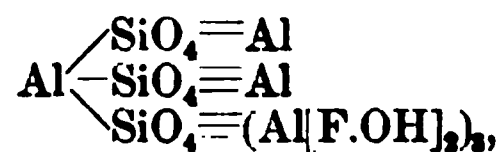
Danach ist A als die verdreifachte Formel eines „typischen“ Topases² aufzufassen, während das Naturvorkommen desselben einer isomorphen Mischung von A und B entsprechen soll. Wenn man aber, nach den Resultaten unserer Untersuchung, das Wasser in dem Topas als ein das Fluor ersetzendes Hydroxyl betrachtet, so erscheint die obige Annahme nicht unbedingt notwendig, da sich jetzt die Schwankungen in den Axenverhältnissen ebenso gut und noch sachgemäßer aus der Ab- und Zunahme des Hydroxylgehaltes erklären lassen. Ein positiver Fall für diese Art von Influenz liegt beispielsweise in zwei selteneren Mineralen, dem Mosandrit und dem Rinkit, bereits vor. —

So sind wir auf Grund unserer bei dem Topas aufgefundenen Wassermengen nun in der Lage und berechtigt, diesem mineralogisch

¹ *Amer. Journ. Sc. (Silliman)* (1885) 29, 378.

² GROTH's Tabellen, 3. Aufl., haben die Formel $\text{SiO}_4 \text{Al}[\text{Al}(\text{Fe}_2\text{O})]$.
Z. anorg. Chem. VI.

interessanten und als Edelstein allgemein geschätzten fluorhaltigen Aluminiumsilikate die folgende graphische Formel zuzuschreiben:



welche nicht nur sein chemisches Verhalten, sondern auch seine Stellung im krystallographisch-optischen System theoretisch klar und sicher darlegt. —

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Beiträge zur Volumtheorie der krystallisierten Körper, von W. MUTHMANN. (*Zeitschr. Krystallogr.* 22, 497—551.)

Der Verfasser giebt zunächst eine Kritik der bis jetzt aufgestellten Theorien über die Äquivalentvolumen fester Körper und kommt zu dem Schlusse, daß dieselben hauptsächlich deshalb kein befriedigendes Resultat ergeben haben, weil übersehen worden war, daß nach dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse nur isomorphe Substanzen in Bezug auf ihre Äquivalentvolumen verglichen werden können, indem nur bei solchen mit Sicherheit angenommen werden kann, daß die physikalischen Moleküle aus der gleichen Anzahl chemischer Moleküle bestehen.

Im experimentellen Teil folgt zunächst eine Methode, mittels deren man die relative Entfernung der Moleküle voneinander in den Krystallen isomorpher Salze berechnen kann; dazu dienen die beiden Sätze: 1) In den Raumgittern der Krystalle isomorpher Salze verhalten sich die Volumen korrespondierender Elementarparallelepipede wie die Äquivalentgewichte der betreffenden Substanzen. 2) In jedem Raumgitter giebt es Elementarparallelepipede, deren Flächen den Symmetrieebenen, deren Seiten den Axen des Krystalls parallel sind. Hat man also Axenverhältnisse und Äquivalentvolumen für eine Reihe isomorpher Körper bestimmt, so kann man die relative Entfernung der Moleküle für beliebige Richtungen in den Krystallen finden. Der Bequemlichkeit halber setzt man die Volumen der Elementarparallelepipede gleich den Äquivalentvolumen und berechnet dann Axenverhältnisse, die der Verfasser die „topischen Axenverhältnisse“ nennt und welche die gewünschten Relationen direkt geben. Der Verfasser hat diese Bestimmungen für zwei Reihen von Salzen ausgeführt, nämlich für KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ einerseits, sowie für KMnO_4 , RbMnO_4 , CsMnO_4 , NH_4MnO_4 und KClO_4 andererseits. Er kommt zu dem Schluß: 1) Wird im Kaliumphosphat oder im Ammoniumphosphat das Phosphoratom durch das Arsenatom ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der physikalischen Moleküle von einander im Krystall und zwar fast gleichmäßig nach allen Richtungen. 2) Wird im Kaliumphosphat oder im Kaliumarsenat das Kaliumatom durch die Ammoniumgruppe ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der Krystallbausteine von einander, aber vorwiegend in der Richtung der Hauptaxe, während in der Richtung der Nebenachsen nur eine minimale Änderung vor sich geht. Daraus geht hervor, daß das Krystallmolekül der untersuchten Phosphate aus acht chemischen Molekülen besteht.

Bei den Permanganaten und Perchloraten ergaben die Untersuchungen, daß beim Ersatz eines Metallatoms in der Richtung der Makro-Axe fast gar keine Änderung vor sich geht, während beim Ersatz des Mn durch Cl nach allen Richtungen die Entfernung der Moleküle sich gleichmäßig ändert. Daraus wird geschlossen, daß bei diesen Salzen die Krystallmoleküle aus vier chemischen Molekülen bestehen.

Bei einem Vergleich der Äquivalentvolumen isomorpher Substanzen kommt der Verfasser zu folgendem Schlusse: Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergrößerung des Molekulargewichts zugleich eine Vergrößerung des Äquivalentvolumens, wenn die Elemente, durch welche die verschiedenen Glieder der Reihe sich unterscheiden, einer Gruppe im periodischen System angehören; ist dies letztere nicht der Fall, so steht das Molekulargewicht zum Äquivalentvolumen in gar keiner Beziehung. *E. Weinschenk.*

Wie die Theorie der Lösungen entstand, von J. H. VAN'T HOFF. (Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 6—19.)

Der Bericht über den hochinteressanten, von VAN'T HOFF vor der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag schildert in fesselnder Weise, wie man Schritt für Schritt zur jetzigen Theorie der Lösungen gelangte. VAN'T HOFF weist am Schlusse darauf hin, daß die Theorie der elektrolytischen Dissoziation noch keineswegs erwiesen sei, wohl aber bisher viel geleistet habe. *Moraht.*

Über die Natur des osmotischen Druckes, von G. MAGNANINI. (Atti R. Acc. Lincei [1893] 9, 268.)

Fortsetzung der Polemik gegen Naccari (*Diese Zeitschr.* 5, 238 R.), speziell gegen dessen letzte Veröffentlichung über diesen Gegenstand (*Diese Zeitschr.* 5, 398 R.), in welcher NACCARI den mathematischen Beweis dafür zu erbringen sucht, daß das VAN'T HOFFsche Gesetz mit seinen Beobachtungen an Zuckerlösungen im Widerspruch stehe. Verfasser weist die Unrichtigkeit dieser Beweisführung nach. *Sertorius.*

Die Knicke der Hydrattheorie, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 30—31.)

PICKERING hält seine früheren Schlussfolgerungen gegenüber der Kritik von MEYERHOFFER (*Diese Zeitschr.* 5, 485 R.) aufrecht. *Moraht.*

Über die Hydrattheorie der Lösungen, von F. FLAWITZKY. (Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau, 1894, No. 10.)

Vortragender entwickelt die Hydrattheorie, um die Abweichungen der Elektrolyte vom RAOULTschen Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung zu erklären; im Falle der Bildung von Hydraten in der Lösung wird die PLANCKsche Formel der Molekulardepression des Gefrierpunkts vom Vortragenden modifiziert. Die mathematischen Darlegungen entziehen sich der Möglichkeit einer kurzen Wiedergabe. *Walden.*

Über die Löslichkeitserscheinungen, von W. TIMOFEJEW. (Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau, 1894, No. 10.)

TIMOFEJEW hat die Löslichkeit in den Alkoholen der CH_3OH -Reihe und den Säuren der Ameisensäurereihe für HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CdJ_2 und für eine große Anzahl organischer Körper ermittelt und findet, daß die Formulierung der Resultate durch die von J. SCHROEDER gegebene Gleichung geschehen kann. *Walden.*

Über die Dissoziation des Kaliumtrijodids in wässrigen Lösungen, von A. JAKOWSCIN. (Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau, 1894, No. 10.)

Es wird hingewiesen auf die Möglichkeit der Anwendung semipermeabler Membranen zur Untersuchung der nichtelektrolytischen Dissoziation in Lösungen. Diese Methode wurde zur Messung des Zerfalls von KJ_3 angewandt und durch die GULDBERG-WAAGESche Gleichung über den Gleichgewichtszustand geprüft.

Die Resultate sprechen nach dem Vortragenden zu Gunsten der Lösungstheorien von BERTHELOT und MENDELEJEV. Walden.

Die magnetische Rotation von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die des Chlornatriums, Chlorlithiums und Chlors, von W. H. PERKIN. (*Journ. chem. Soc.* 65, 20—28.)

Über die Potenzialdifferenz zwischen wässrigen und alkoholischen Lösungen desselben Salzes, von ADOLFO CAMPETTI. (*Atti R. Acc. Scienze. Torino* 29, 62.)

Verfasser untersuchte die elektromotorischen Kräfte, welche an der Berührungsstelle wässriger und alkoholischer Lösungen von Ammonium-, Lithium-, Calcium-, Kupfer-, Zink-, Cadmiumchlorid-, Zink- und Cadmiumjodid thätig sind. Es wurden zwei oder drei wässrige Lösungen verschiedener Konzentration mit einer alkoholischen Lösung zusammengebracht und gefunden, daß die elektromotorische Kraft bei Ammoniumchlorid, Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und Zinkjodid mit zunehmender Konzentration steigt, bei Kupferchlorid und Cadmiumjodid dagegen fällt.

Sertorius.

Über die minimal-elektromotorische Kraft, welche zur Elektrolyse der gelösten Alkalisalze erforderlich ist, von C. NOURRISSON. (*Compt. rend.* 118, 189—192.)

Verfasser kommt auf Grund thermochemischer Erwägungen zu dem Schlusse: „Daß die minimal-elektromotorische Kraft, welche zur Elektrolyse eines gelösten Alkalisalzes erforderlich ist, einerseits für die Sauerstoffsalze, andererseits für die Halogensalze derselben Säure konstant ist.“ Die angestellten Versuche haben diesen Satz bestätigt.

Rich. Jos. Meyer.

Über das thermische Verhalten von Flüssigkeiten, von WILLIAM RAMSAY und SYDNEY YOUNG. (*Phil. Mag.* [5] 37, 215—218.)

Untersuchung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen, II. Lösungswärme, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27; 67—75.)

Über die BECKMANN'sche Methode der Siedepunktsbestimmung zur Ermittlung des Molekulargewichtes, von G. BARONI. (*Gazz. chim.* 23, II, 249—291.)

Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß durch Aufserachtlassen des Barometerstandes bei Bestimmungen nach der Siedepunktmethode nicht unerhebliche Fehler entstehen, und führt eine Reihe experimenteller Belege dafür an. Er glaubt auch die auffallenden Beobachtungen von PARIZEK und SULE (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1408) durch Nichtbeachtung dieses Umstandes erklären zu können.

Sertorius.

Über Löslichkeitsverminderung, von F. W. KÜSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 324—328.) Vorläufige Mitteilung.

Anknüpfend an die Beobachtung von NERNST (*Zeitschr. phys. Chem.* [1890] 6, 16), daß z. B. aus reiner Valeriansäure beim Schütteln mit Wasser mehr Säure in das Wasser übergeht, als aus einer mit einer fremden Substanz versetzten Valeriansäure, und daß der relative Betrag dieser Löslichkeitsverminderung bestimmt ist durch die Anzahl der fremden Moleküle, welche sich auf 100 Moleküle Valeriansäure in der Lösung vorfinden, untersuchte KÜSTER das Verhalten von Phenol gegen gesättigte Kochsalzlösung; die Bestimmung des ge-

lösten Phenols geschah durch Titration mit Brom (*Journ. prakt. Chem.* [2] 17, 390). Versuche, in denen wechselnde Mengen Benzol, Chloroform und Vinyltribromid in je 10 g Phenol gemischt wurden, ergaben für den Ausdruck

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0} = \text{konst.}$$

vorzügliche Konstanz. Es bedeutet L_0 die Löslichkeit des reinen Phenols, L die Löslichkeit des Phenols nach Zusatz der fremden Substanz, die sich in Wasser gar nicht, oder nur ganz wenig lösen darf, g_L die angewandten Gramme Lösungsmittel, M_L das Molekulargewicht des Lösungsmittels, g_s die Gramme zugesetzter Substanz, M_s das Molekulargewicht der Substanz, V_0 das ursprüngliche Volum des Phenols und V das Volum des Phenols nach dem Auflösen der zugesetzten Substanz. Es ergibt sich für k etwa der Wert 1.15; die gleiche Zahl leitet sich aus den zahlreichen Versuchen von NERNST ab (*Zeitschr. phys. Chem.* 6, 31, 32, 575, 576). Morah.

Über eine auf Titration gegründete Methode der Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Substanzen, von F. W. KÜSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 328—331.)

Als Ersatz für die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung oder Siedepunkterhöhung wendet KÜSTER unter Benutzung der in vorstehend referierter Arbeit festgestellten Konstante k (Mittel zahlreicher Versuche 1.125) folgende Methode an. Man beschickt mehrere Schütteltrichter von etwa 100 ccm Inhalt mit je 25 ccm einer wässrigen, bei Zimmertemperatur mit Chlornatrium und Phenol gesättigten Lösung und mit 10 ccm Phenol, das sich auskonzentrierter Kochsalzlösung mit Wassergesättigt hat. In die einzelnen Trichter, mit Ausnahme eines Trichters, giebt man gewogene Mengen der auf ihr Molekulargewicht zu untersuchenden Substanzen, die sich genügend in Phenol, möglichst wenig, oder gar nicht in Wasser lösen müssen, schüttelt die Trichter ohne Temperaturerhöhung je zwei Minuten und läßt stehen. Nach dem Absitzen schiebt man in die Trichterrohre etwas reine Watte und filtriert durch diese die wässrige Lösung unter Verwerfung der ersten Cubikcentimeter in luftdicht zu verkorkende Kölbchen von etwa 50 ccm. Dann giebt man je 10 ccm der Filtrate aus allen Trichtern in gut verschließbare Flaschen von etwa 250 ccm Inhalt, setzt dazu je 25 ccm Bromid-Bromatlösung von bekannter Wirksamkeit und je 10 ccm 10% iger Salzsäure. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde fügt man je 10 ccm Jodkaliumlösung (42 g Salz im Liter) hinzu und titriert nach $\frac{1}{4}$ Stunde mit Thiosulfat (etwa $\frac{1}{20}$ normal) zurück (vergl. *Journ. prakt. Chem.* [2] 17, 390). War bei Gegenwart von Phenol Brom zur Bildung von Tribromphenol verbraucht, so war der Minderverbrauch an Thiosulfat proportional der Phenollösung. Es ist dann

$$M = 1.125 \cdot g_s \cdot \frac{94}{10} \cdot \frac{L}{L_0 - L},$$

worin g_s die angewandten Gramme Substanz, 94 das Molekulargewicht der Phenols, 10 die Menge desselben und $\frac{L_0 - L}{L}$ die „relative Löslichkeitsverminderung“ (vergl. voriges Referat) ist. Morah.

Gefrierpunkte von Legierungen mit Thallium als Lösungsmittel, von C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE. (*Journ. chem. Soc.* 65, 31—35.)

Als mittlere Gefrierpunktserniedrigung für Lösungen fremder Metalle in Thallium (Au, Ag und Pt) ergibt sich für 1 At. Metall in 100 At. Thallium -11°C. ; die latente Schmelzwärme von 1 g Thallium ist 5.12 Kalorien. *Moraht.*

Die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen, besonders des Calciums, Strontiums und Baryums, von A. C. MAC GREGORY. (*Wied. Ann.* 51, 126—139.)

Über die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen, von G. CARRARA. (*Gazz. chim.* 23, 587.)

Verf. ist der Ansicht, daß das optische Drehungsvermögen der Lösungen von Salzen aktiver Säuren oder Basen auf elektrolytische Dissoziation zurückzuführen sei. Das merkwürdige Verhalten der Salze der Chinaalkaloide, welches DEMANS beobachtete (*Lieb. Ann.* 182, 33), daß durch Zusatz von Säuren zu entsprechenden Salzen zuerst eine schwache Steigerung, dann aber eine gressive Abnahme des Drehungsvermögens auftritt, würde sich in dieser Weise einfach erklären. Die Salze werden mit einem der Produkte ihrer elektrolytischen Dissoziation zusammengebracht, wodurch diese letztere gehindert wird; die Zahl freien Ionen wird vermindert, daher die Abnahme des Drehungsvermögens. Einwand, daß demnach die Salze dasselbe Drehungsvermögen haben müßten, wie die die Aktivität bedingende Säure oder Base, was mit den Thaten nicht immer übereinstimmt, glaubt Verf. dadurch entkräften zu können, daß er sagt, es handle sich in diesen Fällen um schwache Säuren (Weinsäure, Naphthensäure, Äpfelsäure) und Basen, welche in Lösungen wenig dissoziieren. Verf. stellt Versuche hierüber in Aussicht.) Das Verhalten der Salze des Nixins jedoch, welche schwach rechtsdrehend sind, während die Base selbst stark links dreht, vermag Verf. mit seiner Hypothese nicht in Einklang zu bringen und verzichtet auf eine Erklärung desselben, glaubt jedoch, daß zur Klärung der meisten Fälle diese Hypothese bessere Dienste thue als irgend eine andere. *Sertorius.*

Über den Einfluß der Chlormetalle auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers, von KLIMENKO. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte z. Moskau*, 1894, No. 10.)

Die Versuche wurden mit den Chloriden von Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, und Cd durchgeführt mit demselben Resultat, wie bei den früheren Versuchen des Vortragenden; die Menge des freien Chlors war verschieden in den verschiedenen Gruppen und änderte sich in jeder derselben mit der Änderung des Atomgewichts des Metalls. Bei Anwendung der Chloride von Mn und Co wurden die Superoxyde dieser Metalle erhalten. *Walden.*

Über die Emission der Gase, von F. PASCHEN. (*Wied. Ann.* 51, 1—39.)

Während Sauerstoff und Stickstoff in Schichten von einigen Dezimetern dicken und unter Atmosphärendruck keine Absorptionsstreifen geben, liegen für Kohlensäure von Zimmertemperatur und für Wasserdampf von 100° die Absorptionsstreifen in denselben Spektralbereichen, wie die entsprechenden Emissionsstreifen bei höherer Temperatur. Mit Ausnahme eines Wasserdampfmaximums verschieben sich die Intensitätsmaxima mit wachsender Temperatur nach dem kürzeren brechbaren Teile des Spektrums. Hinsichtlich der Intensität ist zu bemerken, daß die CO_2 - und H_2O -Mengen, die in einer 83 cm dicken Schicht

Zimmerluft enthalten sind, scharfe Absorptionsstreifen ergeben. Daher enthalten die terrestrischen Banden in LANGLEYS Sonnenspektrum sämtliche CO_2 - und H_2O -Absorptionen. Die Absorption des flüssigen H_2O gehört mehr dem weniger brechbaren Ende des Spektrums an, doch entspricht einer der Hauptabsorptionsstreifen einem Absorptions- und Emissionsmaximum des gasförmigen. Da sich der Hauptabsorptionsstreifen der Kohlensäure mit wachsender Schichtdicke nicht verbreitert, so ist die ZÖLLNER-WÜLLNERSche Anschauung, daß die Emission der Gase mit wachsender Schichtdicke ein kontinuierliches Spektrum ergibt, unrichtig. Hofmann.

Das photographische Spektrum von elektrolytischem Eisen, von NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* 54, 359—361.)

Die Arbeit ist nur im Auszug wiedergegeben, welcher eine Vergleichung des von LOCKYER photographierten Eisenspektrums mit dem von KAYSER und RUNGE, sowie von Mc CLEAN beobachteten Spektren enthält. Morahlt.

Über die Zersetzung von Flüssigkeiten durch Berührung mit gepulverter Kieselsäure u. a., von G. GORE. (*Chem. News* 69, 22—24, 33, 43—46.)

Die ausführliche, auf zahlreiche Substanzen in verschiedenen Lösungen und mit verschiedenen Pulverarten ausgedehnte Untersuchung führt zu dem Schlusse, daß die Fähigkeit, gelöste Substanzen aus Flüssigkeiten zu entziehen, eine gemeinsame Eigenschaft fein verteilter fester Körper ist. Der Grad der Entziehung ist abhängig: 1) von der Art des angewandten Pulvers, 2) von der Feinheit des Pulvers, d. h. der Größe seiner Oberfläche, 3) von der Art der gelösten Substanz, 4) von dem Verhältnis des Pulvers zur gelösten Substanz, 5) von der Art des Lösungsmittels, 6) von dem Verhältnis des Lösungsmittels zum Pulver, 7) von dem Verhältnis der gelösten Substanz zum Lösungsmittel und 8) etwas von der Temperatur. Die Vereinigung tritt schnell ein; lange Versuchsdauer übt nur wenig Einfluss aus. Fein ausgefällte Kieselsäure besitzt diese Eigenschaft im hervorragendsten Grade, und zwar am meisten gegen alkalische Körper. Morahlt.

Anorganische Chemie.

Die Oxyde der Elemente und das periodische Gesetz, von R. M. DEELEY. (*Journ. chem. Soc.* 65, 106—115.)

DEELEY entwirft Diagramme in Tabellen, in welchen die Abscissen die Atomgewichte der Elemente und die Ordinaten die Quotienten der spezifischen Gewichte ihrer beständigsten Oxyde und der Atomgewichte der Elemente darstellen. Durch die so gewonnenen Perioden erhält er eine andere Klassifikation der Elemente, als die MENDELEJEFFSche; beispielsweise wird Skandium als Ekalithium und Vanadin als Ekabor aufgefaßt. Näheres vergl. das Original. Morahlt.

Die Phasen und Bedingungen chemischer Umsetzung, von V. H. VELEY. (*Phil. Mag.* [5] 37, 165—184.)

Enthält die Sonnenatmosphäre Sauerstoff? von DUNER. (*Compt. rend.* 117, 1070—1071.)

Nach Ansicht des Verfassers sind die beiden Banden (A und B), welche im Absorptionsspektrum der Sonne den Sauerstoff repräsentieren sollen, tellurischen Ursprungs. Rich. Jos. Meyer.

Über das Absorptionsspektrum des Ozons, von Prof. SCHOENE. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Dasselbe besteht aus 13 mehr oder weniger intensiven Banden; gleichzeitig machte der Vortragende Angaben über das Minimum des spektroskopisch nachweisbaren Ozons.

Vom selben Vortragenden wurde noch eine Mitteilung gemacht über die Resultate seiner spektroskopischen Untersuchungen über das atmosphärische Ozon; morgens enthalten die niederen Luftschichten weniger Ozon als abends, das Maximum des Ozongehalts entfällt auf die Monate Februar und März, alsdann tritt eine Abnahme auf, um im Juni das Minimum zu erreichen und nach wieder zuzunehmen. Während des Gewitters und starker Regengüsse zeigt das Spektroskop nur die Anwesenheit von Ozon. *Walden.*

Über die wahrscheinliche Bildung des atmosphärischen Ozons und Wasserstoffhyperoxyds, von Prof. KLIMENKO. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Es wird hingewiesen auf die Möglichkeit der Bildung gesagter Körper bei Oxydation leicht veränderlicher, z. B. organischer Körper, im Sonnenlicht.

Walden.

Über die Herstammung des Wasserstoffhyperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge, von A. BACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 340—344.)

Verf. stellt die Hypothese auf, das Wasserstoffsuperoxyd der Atmosphäre werde von einer vorübergehenden Bildung von Überkohlenensäure durch Einfluß des Sonnenlichtes auf die Kohlensäure und Feuchtigkeit der Luft und späteren Zerfall derselben her, im Sinne der Gleichungen: $3\text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{H}_2\text{CO}_4 + \text{CH}_2\text{O}$ und $2\text{H}_2\text{CO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$, was mit der BAYERSchen Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ übereinstimmt. Die Bildung von Formaldehyd aus Kohlensäure und Wasser durch den Einfluß des Lichtes wurde experimentell nachgewiesen. Durch Zersetzen von Baryumsuperoxyd in der Kälte durch Kohlenwasserstoffe, Ausschütteln mit Äther, Filtrieren und Versetzen der ätherischen Lösung mit gekühlter alkoholischer Sodalösung wurden sehr zersetzliche Kryställchen erhalten, die vielleicht überkohlenensaures Natrium waren. *Morawitz.*

Über die Einwirkung von Natrium auf Wasser, von M. ROSENFELD. (*Journ. pr. Chem.* 48, 599—601.)

Durch Überleiten von Wasserdampf über metallisches Natrium, welches sich in einer stumpfwinklig gebogenen Eisenröhre befand, erhielt ROSENFELD in anderer Weise Ätznatron und Wasserstoff, welcher sich als frei von Sauerstoff erwies. Die Ursache der Explosionen, welche bei der Reaktion zwischen Natrium und Wasser auftreten, ist demnach nicht in der Bildung von Knallgas zu suchen, sondern scheint in der Bildung von Wasserstoffnatrium und der darauf folgenden plötzlichen Dissoziation dieser Verbindung zu liegen. Solche Explosionen lassen sich gänzlich vermeiden, wenn man H_2O -Dampf überleitet und die Bildung jener explosiven Verbindung umgeht, indem man das Wasserstoffnatrium im Entstehungszustande fortführt. Das Natrium befindet sich eckmäÙig in einem mit zwei seitlichen Tuben versehenen Eisentiegel, welcher durch eine durch Schraubenbügel angebrückte Eisenplatte verschlossen ist (M. ROSENFELD, *Zeitschr. phys. chem. Unterr.* 7, 86—87). *Hofmann.*

Verhalten der flüssigen Legierung von Natrium und Kalium in Berührung mit trockenem Sauerstoff, von G. STILLINGFLEET JOHNSON.
(*Chem. News* 69, 20.)

Obige Legierung wird bei gewöhnlicher Temperatur und einem Druck von etwas über eine Atmosphäre bis zu ganz geringen Drucken von trockenem Sauerstoff nicht oxydiert; erst unter Rotglut tritt Entzündung ein. *Morav.*

Zersetzung von Natriumbioxyd durch Aluminium, von A. ROSSEL und L. FRANK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 55.)

Eine Mischung von Aluminiumpulver mit Natriumsuperoxyd ist als höchst gefährlich zu bezeichnen, da schon bei Feuchtigkeitsanziehung aus der Luft spontane Verbrennung eintritt. *Morav.*

Über die Darstellung der Trihydrate des Brom- und Chlorlithiums, von Prof. FLAWITZKY im Auftrage von A. BOGORODSKI. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Das Salz $\text{LiBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht beim Abkühlen einer Lösung von LiBr und $3.9 \text{ H}_2\text{O}$ auf -62° , es schmilzt bei $+3.5^\circ$ unter Zerfall in $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und H_2O . $\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Abkühlen von $\text{LiBr} + 5\text{Th. H}_2\text{O}$ auf -25° und zersetzt sich bei -9° . Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 489. *Walden.*

Über Molekularschmelzpunkte der Hydrate einiger Metallhaloide, von J. PANFILOW. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Die Molekularschmelzpunkte $M \times (273 + t)$, d. h. Produkte aus dem Molekulargewichte und der absoluten Schmelztemperatur, sind für verschiedene Hydrate desselben Metallhaloids nahezu gleich; z. B.

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $t = 98^\circ$	$M = 60.5$	Molekul. $t = (98 + 273) \times 60.5 = 22445$
$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $t = 21.5^\circ$	$M = 78.5$	„ $= 23118$
$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $t = 115^\circ$	$M = 105$	„ $= 40740$
$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $t = 44^\circ$	$M = 123$	„ $= 38992$
$\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $t = 35^\circ$	$M = 141$	„ $= 38987$

Es treten indessen auch Ausnahmen auf.

Walden.

Untersuchung des Trihydrats des Jodlithiums, von A. FIRSOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 467—472.)

Das von RAMMELSBERG entdeckte und wenig untersuchte Salz $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stellte den bisher einzigen, einfachsten Fall für ein Trihydrat des Haloidsalzes eines einatomigen Metalls dar; Verf. hat eine eingehendere Untersuchung desselben durchgeführt und das Salz dargestellt durch Neutralisieren von Lithiumkarbonat. Beim Eindunsten im Schwefelsäureexsiccator krystallisierten bei 0° schiefe symmetrische Prismen vom Schmelzpunkt 72° ; die erhaltenen Krystalle sind klar und überaus elastisch, indem die Prismen ohne zu brechen sich zum Ring biegen lassen. Um aus dem Trihydrat durch Wasserentziehung ev. das Di- und Monohydrat zu erhalten, wurde das erstere sowohl mit verdünntem, als auch mit absolutem Alkohol unter Erwärmen behandelt, wobei jedoch stets das unveränderte Trihydrat auskrystallisierte. Der Versuch, analog den Angaben RAMMELSBERGS, das wasserfreie Jodlithium zu erhalten durch Verdunsteulassen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bei Temperaturen nicht unterhalb 15° , verlief negativ. Dagegen verlor das Trihydrat beim Trocknen im Luftbade bei 120° , also im geschmolzenen Zustand, ein Molekül Wasser ($= 9.8\%$, theor. 9.58%), wobei in der nachher erstarrten Masse immer noch die charakteristischen Krystalle des dreifach gewässerten Jodlithiums wahrnehmbar waren. Direkte

ersuche im Destillationsapparate zeigten, daß das geschmolzene Jodlithium erst gegen 200° zu sieden beginnt; bis 240° gehen etwa 13% Wasser weg, während das Salz $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 28.73% Wasser enthält. Das Hydrat des Jodlithiums übertrifft die Hydrate des Chlor- und Bromlithiums an Beständigkeit.

Walden.

über die Hydrate des Brom- und Jodmagnesiums, von J. PANFILOW.

(*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Das Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurde erhalten beim Abkühlen einer 47.8%igen wässrigen Magnesiumbromidlösung auf -16° . Die undurchsichtigen, feinen Tafelchen schmelzen bei $+11.5$ bis $+12.5^{\circ}$ unter Zerfall in $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und H_2O . $\text{MgJ}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Abkühlen einer 58%igen MgJ_2 -Lösung auf $+8^{\circ}$ in Form feiner, farbloser Tafelchen, die bei $+23^{\circ}$ unter Zerfall in $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{H}_2\text{O}$ schmelzen.

Walden.

über Unempfindlichkeit des Ätzkalks, Teil II, von V. H. VELEY. (*Journ. chem. Soc.* 65, 1—8.)

Die Untersuchung ergibt, daß trockenes Chlor sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit trockenem Kalk verbindet. Unter 300° , wo teilweiser Ersatz von Sauerstoff durch Chlor eintritt, läßt sich eine deutliche Umsetzung beobachtet werden.

Moravik.

über Cerbichromat und die Trennung des Cers von Lanthan und Didym, von G. BRICOUT. (*Compt. rend.* 118, 145—146.)

Cerbichromat bildet sich in kleinen, orangeroten Krystallen, wenn man eine Lösung von Cerkarbonat in Chromsäure mittels eines Stromes von 2.5 bis 3 Volt unter Anwendung einer positiven Elektrode von großer Oberfläche elektrolysiert. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wasser zersetzt das Salz unter Bildung eines gelben Chromates, welches durch weitere Einwirkung von Wasser alle Chromsäure abgibt und Cerhydroxyd zurückläßt. Lanthan und Didym, welche keine höheren Oxyde bilden, wie das Cer, geben unter denselben Bedingungen bei der Elektrolyse keinen Niederschlag. Man kann auf diese Thatsache eine Trennung des Cers von Lanthan und Didym basieren.

Rich. Jos. Meyer.

Notiz über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs, von J. ALFRED WANKLYN. (*Chem. News* 69, 27.)

Dampfdichtebestimmungen von Kohlenwasserstoffen, die durch sorgfältige fraktionierte Destillation erhalten waren, ergaben häufig Formeln, welche WANKLYN zu der Ansicht führen, daß das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs 6 sei.

Moravik.

Analyse der natürlichen brennbaren Gase von Torre und Salsomaggiore, von D. GIBERTINI und A. PICCININI. (*Gazz. chim.* 23, 559.)

Bei Torre (Parma) entströmt kleinen, mit Schlamm gefüllten Kratern ein reichliches und farbloses, brennbares Gas in großer Menge, das angezündet mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme brennt und das spezifische Gewicht 439 zeigt. Das Gas von Salsomaggiore besitzt das spezifische Gewicht 184. Die quantitative Analyse ergab für 100 Volumen folgende Zusammensetzung:

	Gas von Torre:	Gas von Salsomaggiore:
CO ₂	4.25	2.55
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	0.05	0.44
O	0.90	0.79
CO	0.12	0.34
CH ₄	91.49	90.78
N	3.20	4.96
	<hr/> 100.01	<hr/> 99.86

Sertorius.

Studien über die Bildung der Kohlensäure und die Absorption des Sauerstoffes durch von Pflanzen losgelöste Blätter. — Versuche bei gewöhnlicher Temperatur, unter der Mitwirkung biologischer Prozesse, von M. BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Compt. rend.* 118, 104—112.)

Über eine Methode zur Verfolgung des Gaswechsels zwischen lebenden Wesen und der sie umgebenden Atmosphäre, von M. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 118, 112—114.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle, von A. VERNEIL. (*Compt. rend.* 118, 195—198.)

Wenngleich sich die vorliegende Untersuchung mit den organischen Produkten obiger Reaktion beschäftigt, so dürfte sie doch auch für den Anorganiker nicht ohne Interesse sein. Aus dem schwarzen Rückstand, welcher bei der Darstellung der schwefligen Säure aus Kohle und Schwefelsäure zurückbleibt, konnten, abgesehen von einigen amorphen Körpern, nach einem ziemlich mühsamen Reinigungsverfahren in nicht unbeträchtlicher Menge zwei Säuren isoliert werden, nämlich die Mellithsäure (Benzolhexakarbonsäure) und die Benzolpentakarbonsäure. — Ob diese Säuren wirklich direkt durch Oxydation des Kohlenstoffs entstehen oder ob sie Oxydationsprodukte wasserstoffhaltiger Verbindungen sind, bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten.

Rich. Jos. Meyer.

Über Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen, von WOLDEMAR FELDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 401—406.)

Durch langsames Eintragen von alkoholischem Hydroxylamin zu der erwärmten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Kobaltchlorür und 4 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in einer Wasserstoffatmosphäre fällt das Kobalt in rosa Krystallnadeln als das Salz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$ aus. Dasselbe ist in verschlossenen Gefäßen beständig, zersetzt sich an der Luft und verpufft beim Erhitzen. In ähnlicher Weise erhält man aus wässriger Lösung der Sulfate das dem ersten äußerlich ähnliche, etwas beständigere Sulfat $\text{CoSO}_4 \cdot \text{NH}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Oxydiert man den durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorür und freiem Hydroxylamin entstehenden rosa Niederschlag durch Einpressen von Sauerstoff, so hinterbleibt ein braungrauer Niederschlag von der Formel $\text{CoOCl} \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$. Suspendiert man denselben in stark gekühltem Alkohol und fügt tropfenweise gekühlte alkoholische Salzsäure hinzu, so entsteht eine dunkelgrüne Lösung, welche beim Stehen in der Kältemischung einen gelben krystallischen Niederschlag von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3\text{O}$ liefert. Das Salz setzt sich mit Ammonoxalat um unter Bildung der gelben Verbindung $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3\text{O}$. Durch allmähliches Versetzen der erhitzten wässrigen Lösung von 4 Mol. Manganchlorür und

1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit alkoholischem Hydroxylamin erhält man eine klare Lösung, welche beim Erkalten und Zusatz von Alkohol eine beständige Verbindung fallen läßt, die nach dem Trocknen bei 120° die Formel $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$ besitzt. Beim Erhitzen auf $150\text{--}160^{\circ}$ tritt plötzliche Zersetzung ein. Ähnlich wie das entsprechende Kobaltsalz entsteht das weisse wasserunlösliche Sulfat $\text{MnSO}_4 \cdot \text{NH}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Analoge Kupfer- und Quecksilbersalze darzustellen, gelang nicht. Moraht.

Über Halogenstickstoffverbindungen, von Th. SELIWANOW. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Die Halogenamide gestatten keine Ersetzung des Halogens durch OH, NH_2 , CN u. a., aus wässriger Jodkaliumlösung scheiden sie Jod aus, sie vermögen die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu chlorieren, bromieren, oder zu jodieren. Man kann die Halogenamide auffassen als Amide der Säuren HOCl , HOBr , HOJ , wonach NCl_3 als das tertiäre Amid der unterchlorigen Säure, NH_2J als sekund. Amid der unterjodigen Säure erscheint. Die Verbindungen ClNO , ClNO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{NCl}$ u. a. sind alsdann charakteristische Halogenanhydride. Walden.

Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittels Aluminium als Reduktionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride, von A. ROSSEL und L. FRANK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 52—55.)

Durch Einwirkung von Aluminium auf geschmolzenes NaPO_3 (durch Flühen von Phosphorsalz) entsteht freier Phosphor (28—31 % des im Metaphosphat vorhandenen) neben einem Rückstand von Al_2O_3 , Thonerdenatron und Phosphoraluminium, welches durch H_2O zu Al_2O_3 , H_3PO_4 und Phosphorwasserstoff zersetzlich ist. Das Phosphoraluminium ist wahrscheinlich Al_3P_8 , das auch beim Überleiten erhitzter Phosphordämpfe über heisses Aluminium entsteht. Auch aus allen Ca- und Mg-Phosphaten wird durch Erhitzen mit Al Phosphor in Freiheit gesetzt, bei Gegenwart von Kieselsäure fast quantitativ gemäß der Gleichung $3\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, bzw. $6\text{NaPO}_3 + 10\text{Al} + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaSiO}_3$, bzw. $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{P}_2$. Bei Gegenwart von Gyps tritt Explosion ein, weil Sulfate durch Al unter Explosion reduziert werden; auch Chloride werden zersetzt, doch ohne Explosion. — Obige Phosphordarstellung eignet sich als Vorlesungsversuch: man erhitzt vorsichtig 2.1—2.5 Tl. Al, 6 Tl. NaPO_3 und 2 Tl. SiO_2 im langsamen Wasserstoffstrom, wobei Phosphor destilliert. Moraht.

Über die Verbindung von Wasserstoff und Selen in einem ungleich erwärmten Raume, von H. PÉLABON. (*Compt. rend.* 118, 142—144.)

Über einige Phosphorchromate, von M. BLONDEL. (*Compt. rend.* 118, 194—195.)

Die beiden erhaltenen Verbindungen haben die Zusammensetzung $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{CrO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$ und $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und bilden sich, wenn man ein Gemisch der beiden Säuren in wenig Wasser mit kohlensaurem Kali versetzt. Die erstere krystallisiert in kurzen, flächenarmen Prismen, welche sich beim Behandeln mit Wasser unter Verlust von Chromsäure und Kali in das zweite, in Nadeln krystallisierende Salz verwandelt. Wendet man das Gemisch der beiden Säuren in einem Mengenverhältnis an, welches unter gewöhnlichen Umständen zur Bildung der chromsäureärmeren Verbindung führen würde, fügt jedoch vor der Zugabe von Alkali zu der Lösung einige Krystalle des chromsäurereicheren Salzes, so krystallisiert das letztere aus, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in die Verbindung 1 : 4 : 2. Rich. Jos. Meyer.

Molybdänoxydifluorid - Thalliumfluorid und Molybdänoxytrifluorid.

Thalliumfluorid, von FR. MAURO. (*Atti R. Acc. Lincei* [1893] 2. 382.)

Das erste der beiden Salze wurde durch Auflösen von Molybdänsäureanhydrid und Thalliumoxyd in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhalten; die quantitative Analyse ergab die Formel $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{TlFl}$. Zur Darstellung des zweiten Salzes wurde eine Lösung von Molybdänsäureanhydrid in Fluorwasserstoffsäure durch den Strom zweier Bunsen-Elemente reduziert und dann eine Thalliumfluoridlösung zugesetzt. Das Salz fällt als Niederschlag von der Formel $\text{MoOFl}_2 \cdot 2\text{TlFl}$ aus. Ein drittes Salz, Molybdänoxydifluorid-Monothalliumfluorid erhielt Verf. durch Auflösen des ersten Salzes in konz. Fluorwasserstoffsäure und Stehenlassen der Lösung über H_2SO_4 . Die Analyse ergab nur 53.33 Tl (berechnet 52.43), entsprechend der Formel $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot \text{TlFl}$. Sertorius.

Über Hydrate des Ferrojodids, von TH. VOLKMANN. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Das Eisenjodür krystallisiert nicht mit $5\text{H}_2\text{O}$ (SMITH), sondern nach WITTEINSTEIN als $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; außerdem erhielt der Vortragende beim Abkühlen bis auf -30° das Hydrat $\text{FeJ}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, das bei 0° bis -2.5° schmolz. Walden.

Über ein neues Vorkommen von Palladiumgold im Kaukasus, von TH. WILM. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 505—507.)

Ist bereits in *Dieser Zeitschr.* 4, 300 abgedruckt.

Notiz über das Natriumplatincyänür, von TH. WILM. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 507—508.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 298. Walden.

Der Gefrierpunkt dreifacher Legierungen, von C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE. (*Journ. chem. Soc.* 65, 65—76.)

Gefrierpunktsbestimmungen an Auflösungen von Gold und Cadmium in Sn, Bi, Pb oder Tl erweisen die Existenz der Verbindung AuCd , welches Metall auch das Lösungsmittel ist. Silber und Cadmium bilden, in Sn, Tl und Pb gelöst, die Verbindung Ag_2Cd , in Bi gelöst dagegen wahrscheinlich die Verbindung Ag_4Cd . Aluminium und Gold, in Zinn gelöst, verbinden sich zu Al_2Au . Morah.

Über die ANDERSONSche Reaktion, von ALFONSO COSSA. (*Atti R. Acc. Lincei* [1893] 2, 332.)

Verf. wollte feststellen, ob die ANDERSONSche Reaktion [Austritt zweier Moleküle HCl aus den Verbindungen $(\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$ bei Einfluss kochenden Wassers unter Bildung des Chlorides einer Platinpyridinbase von der Formel $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N})_2\text{Cl}_2$] auch bei dem Pyridinplatinchlorid eintrete und so allgemeinere Bedeutung gewinne. Das bis dahin nicht bekannte Pyridinplatinchlorid stellte er durch Mischen einer konz. Platinchloridlösung mit einer ebenfalls konz., schwach sauren Pyridinchloridlösung im Überschuss bei starker Kühlung her. Beim Kochen der wässrigen Lösung treten 2 Mol. HCl aus und es entsteht eine gelbe krystallinische Verbindung von der Formel $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$, welche Verf. „ANDERSONSche Platinoverbindung“ nennt (identisch mit Platososemidipyridinchlorid). Wird nicht lange genug gekocht, so entsteht außerdem noch ein Doppelsalz von der Formel



Auch beim Erhitzen auf 130° entsteht die ANDERSONSche Platinverbindung. Überläßt man die wässrige Lösung sich selbst, so entsteht neben der ANDERSONSchen Verbindung das obengenannte Doppelsalz. Mit Königswasser behandelt, nimmt die ANDERSONSche Verbindung Chlor auf und geht in die entsprechende Platinverbindung über. Die Identität mit dem Platinosemidipyridinchlorid geht auch aus dem Isomorphismus mit den komplexen Platinchloridverbindungen von der Formel $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{p} \\ \text{a} \cdot \text{a} \end{smallmatrix} \right\} \text{PtCl}_2$ (p = Pyridin, a = Ammoniak) hervor. Auch die ANDERSONSche Platinverbindung muß nach Verf. auf das Chloroplatinosemidipyridinchlorid

$$\text{Cl}_2 = \text{Pt} - \begin{array}{c} \text{p} - \text{p} - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$$

zurückgeführt werden, und

nicht auf das isomere Platinopyridinchlorid $\text{Cl}_2 - \text{Pt} < \begin{array}{c} \text{p} - \text{Cl} \\ \text{p} - \text{Cl} \end{array}$.

Die Behauptung ANDERSONS, daß bei Behandlung von Platinosemidipyridinchlorid mit überschüssigem Pyridin ein dem Platinaminchlorid entsprechendes Platinopyridinchlorid entstehe, fand Verf. nicht zutreffend; es entstehe wahrscheinlich eine der noch wenig studierten Diplatinverbindungen, die in jedem Molekül 2Pt enthalten.

Sertorius.

Der zusammengesetzte Metallbasen, von A. KURNAKOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 565—618.)

Metallverbindungen des Thioharnstoffs. Schon REYNOLDS, der Entdecker des Thioharnstoffs, beobachtete die Fähigkeit dieses Körpers mit Gold- und Platinhaloiden Doppelverbindungen zu geben. In der Folge haben CLAUS, ALY, PRÄTORIUS-SEIDLER, RATHKE u. a. zahlreiche Verbindungen des Thioharnstoffs mit den Salzen des Bleis, Cadmiums, Zinns, Wismuts, Silbers, Thalliums und Kupfers isoliert: alle diese Verbindungen enthalten den Thioharnstoff in einem ganzen Moleküle und entsprechen der allgemeinen Formel $\text{MX}_m \cdot n \text{CSN}_2\text{H}_4$ oder $\text{MX}_m \cdot n \cdot u$, wenn $u = \text{CSN}_2\text{H}_4$ gesetzt wird. Verf. hat eine eingehende Untersuchung dieser Art Doppelverbindungen unternommen.

Platinsalze. Dieselben bilden sich beim Vermischen der Lösungen des Chloroplatinats und Thioharnstoffs, wobei je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen und der Temperatur verschiedene Verbindungstypen entstehen, — bei einem Überschuss des Thioharnstoffs und beim Erwärmen entsteht das lösliche gelbe Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4u$, während bei einem Überschuss des Kaliumplatinchlorids und beim Operieren in der Kälte unlösliche Niederschläge der Salze $\text{Cl}_2 \cdot 2u$ und $\text{PtCl}_2 \cdot u$, die gelbbrot und orangefarbig sind, sich bilden. Salze vom letzteren Typus als $\text{PtX}_2 \cdot 4u$ zu erhalten, gelang nicht. Das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4u$ kristallisiert beim langsamen Verdunsten in gelben sechsseitigen Prismen von pseudohexagonaler Symmetrie; auf 100° erwärmt, bleibt es unverändert, umt bei höherer Temperatur zu schmelzen und unter vollständiger Zersetzung metallisches schwammiges Platin zu hinterlassen. Gegen chemische Reagentien der Komplex $\text{Pt}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4$ sehr beständig, Schwefelwasserstoff erzeugt keinen Niederschlag, Silbernitrat giebt anfangs Fällung von Chlorsilber, um alsdann weiterer Zersetzung Platz zu machen; Salzsäure ist ohne Einfluss, konzentrierte Schwefelsäure wandelt das Salz um in $\text{PtSO}_4 \cdot 4u$ (charakteristisch), Platinchlorid oder Natriumplatinchlorid geben einen dunkelfarbigem, aus feinen Kryställchen bestehenden, charakteristischen Niederschlag, Alkalien und Alkalikarbonate

liefern Hydrate, während Oxydationsmittel die ganzen Moleküle zerstören. Wird das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u}$ in gesättigter Lösung mit Bromnatrium behandelt, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von $\text{PtBr}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_4$. Analog dem K_2PtCl_4 gegenüber Thioharnstoff verhält sich $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CNS})_4$, wobei sich gelbbraune Täfelchen des Salzes $\text{Pt}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_4$ bilden. Das vorhererwähnte Sulfat $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{u}$ krystallisiert in schwefelgelben, glänzenden Blättchen und setzt sich mit den Baryumsalzen ($\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$, $\text{Ba}[\text{CNS}]_2$) um unter Baryumsulfatbildung und Austausch der SO_4 -Gruppe gegen die entsprechenden negativen Gruppen des gewählten Baryumsalzes. Das so entstandene Nitrat $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{u}$ bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche, groÙe Krystalle des monoklinen Systems, die nach der Entwicklung der Flächen in zwei Typen auftraten. Der beim Vermischen der Lösungen des Salzes $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u}$ und von Platinchlorid entstehende dunkelrote Niederschlag hat die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u} \cdot \text{PtCl}_4$, welche Verbindung identisch zu sein scheint mit dem von REYNOLDS u. a. erhaltenen und als $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{HCl}$ angesprochenen Körper, der dieselben Eigenschaften besitzt und nur durch ein Plus von 2 Wasserstoffatomen sich unterscheidet.

Das in der Kälte und bei einem Überschuss von K_2PtCl_4 sich bildende Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{u}$ stellt einen fleischfarbigen, kleinblättrigen Niederschlag dar, welcher in Wasser unlöslich ist, aber beim Liegen unter Wasser unter Zersetzung eine gelbgefärbte Lösung liefert; beim Stehenlassen mit Pyridin entsteht das Doppelsalz $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ als weisses krystallinisches Pulver. — Wird statt des Platinsalzes $\text{PdCl}_2 \cdot \text{K}_2$ genommen, so entsteht in analoger Weise das Palladiumsalz $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{u}$ in orangeroten Nadelchen des rhombischen Systems; diese Verbindung gleicht in ihrem Verhalten dem entsprechenden Platinsalz und giebt wie dieses mit Schwefelsäure oder Sulfaten das hellgelbe Salz $\text{PdSO}_4 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_4$, das in Wasser unlöslich, aber ohne Veränderung löslich ist in starker Schwefelsäure.

Auch alkylsubstituierte Harnstoffe geben analoge Verbindungen. Um die Salze vom Typus $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u}$ zu erhalten, wird zur alkoholischen oder wässrigen Lösung des entsprechenden Harnstoffs K_2PtCl_4 tropfenweise hinzugegeben: Die sich bildenden Körper sind krystallinisch, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Es wurden dargestellt $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Triäthylharnstoff reagiert langsam und liefert gelbrote Körnchen vom Typus $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, die Wasser gegenüber recht beständig sind; aus den Mutterlaugen dieses Salzes krystallisiert als orangeroter Körper $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Phenyl- und Diphenylharnstoff geben ebenfalls Kombinationen mit PtCl_2 von gelber Farbe und geringem Krystallisationsvermögen.

Von Salzen gemischter Basen wurden dargestellt: Die Thioharnstoffverbindung der 2. REISERSchen Base $\beta\text{-PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ in farblosen glänzenden Prismen, sowie des Platopiperidinsalzes $\beta\text{-PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ von HEDIN von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ (mikroskopische, farblose Prismen). Die entsprechenden α -Verbindungen — PEYRONNÉS Salz und $\alpha\text{-PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — gaben unter den gleichen Versuchsbedingungen keine gemischten Salze. Platoäthylendiaminchlorür giebt $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{u}$. Die gemischten Salze liefern mit NH_3 und KOH die freien Basen als weisse Fällungen.

Über die Konstitution der Metallsalze des Thioharnstoffs hatte schon RATHKE ganz bestimmte Anschauungen geäußert; für das Kupfersalz $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{u}$

hatte er die Struktur folgendermassen angenommen:

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}\cdot\text{HCl}; \\ | \\ \text{S}-\text{Cu} \end{array}$$

der Verf. findet, daß die Eigenschaften der von ihm hergestellten komplexen Platinsalze in bestem Einklang stehen mit einer derartigen Konfiguration.

Metallverbindungen des Thiacetamids. Schon **BERNTSEN** und **HOFMANN** haben einige Verbindungen des Thiacetamids mit Metallsalzen beschrieben. Die neuen Körper gehören zum selben Typus wie die Thioharnstoffderivate. Auch hier sind am charakteristischsten die Salze $\text{PtX}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_4$. Der Körper $\text{PtCl}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_4$ entsteht beim Hinzufügen einer verdünnten erwärmten K_2PtCl_6 -Lösung zu der alkoholischen erwärmten Lösung von 4 Mol. CH_3CSNH_2 in Form blafsgelber, in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslicher, schiefer Prismen; eine wässrige Lösung desselben giebt mit Na_2PtCl_6 eine orangefarbige Fällung, bestehend aus $\text{PtCl}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_4\cdot\text{PtCl}_4$. Das Salz $\text{PtSO}_4\cdot 4\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ entsteht durch Lösen des Chlorids in konzentrierter Schwefelsäure und stellt einen in Wasser fast unlöslichen hellgelben, krystallinischen Niederschlag dar. Operiert man mit kalten Lösungen, so resultiert der Körper $\text{PtCl}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_2$. Wird statt Kaliumplatinchlorür — Kaliumplatinchlorid angewandt, so verläuft die obige Reaktion ganz anders; es bilden sich blaue und violette Körper, die in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind und Platin enthalten. Palladiumsalze geben Verbindungen vom Typus $\text{PdX}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_4$, Kupferchlorid liefert $\text{CuCl}\cdot n(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)$, wo $n \approx 4$ ist; so z. B. ist $\text{CuCl}\cdot 4\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ in Form schwach gelblicher, großer Prismen erhalten worden, Wasser und Alkalien zerlegen den Körper, während alkoholische Lösungen verhältnismässig beständig sind.

Verbindungen mit Xanthogenamid. Schon **DEBUS** hat die Metalladditionsprodukte des Xanthogenamids untersucht und für die Kupfersalze die Formeln bewiesen: $\text{CuCl}\cdot n(\text{NH}_2\cdot\text{CSOC}_2\text{H}_5)$, wo $n = 1, 2, 3$ und 4 sein kann. Verf. hat die Platinsalze hergestellt, indem er zu der warmen alkoholischen Lösung des in Überschuß genommenen Xanthogenamids die Lösung des K_2PtCl_6 hinzugab. Aus Alkohol krystallisiert das Salz als $\text{PtCl}_2\cdot 4(\text{NH}_2\cdot\text{CSOC}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dasselbe gehört zum monoklinen System und verliert im Exsiccator oder bei 70° seinen Krystallalkohol; mit alkoholischem Na_2PtCl_6 giebt es einen orangefelben Niederschlag von $\text{PtCl}_2\cdot 4(\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{PtCl}_4$. — Das Studium der Metallverbindungen aller vorherbeschriebenen Thiamide lehrt, daß an der Salzbildung gleichzeitig sich beteiligen die Metallatome, wie die negativen Radikale; die auffallende Beständigkeit der dabei entstandenen Verbindungen macht es gewiß, daß in ihnen jedes Molekül des Thiamids mit dem Metallatom durch das Schwefelatom gebunden ist.

Walden.

Über die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution der Halogendoppelsalze, von **N. KURNAKOW**. (*Tageb. d. Congr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau*, 1894, No. 10.)

Die Färbung der von **BUCKTON**, **THOMSEN** u. a. erhaltenen Salze vom Typus $\text{MCl}_2\cdot 4\text{NH}_3\cdot\text{PtCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) steht in Beziehung zu der vom NH_3 bevorzugten Bindung mit einem der zwei in dem Moleküle befindlichen Metallatome. Die Kupfer-, Kobalt-, Zink- und anderen Salze **BUCKTONS** von der Formel $(\text{PtCl}_2\cdot 4\text{NH}_3)\cdot\text{MCl}_2$ sind wie die wasserfreien Haloidsalze genannter Metalle gefärbt. Das Gleiche läßt sich beobachten an den Salzen $(\text{LiCl}\cdot n\text{H}_2\text{O})\cdot\text{MCl}_2$.

die von MEYERHOPFER und CHASSEVANT. entdeckt wurden. Hieraus kann geschlossen werden, daß in den angeführten Verbindungen das Wasser zurückgehalten wird vom Chlorlithium; die analoge Konstitution kann man auch für die wasserhaltigen Verbindungen der Chloroplatinate mit den Alkali- und Erdalkalimetallen nachweisen.

Walden.

Analytische und Angewandte Chemie.

Über die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse, von F. W. SCHMIDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 225—238.)

Als allgemeine Methode der direkten quantitativen Umwandlung von Metallsulfiden in Metalloxyde wird empfohlen, das ausgewaschene Sulfid nebst Filter noch feucht in einen gewogenen Tiegel zu bringen, mit einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak zu übergießen, zur Trockne zu dampfen und zu glühen. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen $\overset{\text{II}}{\text{MS}} + \text{Hg}(\text{CN})_2 = \overset{\text{II}}{\text{M}}(\text{CN})_2 + \text{HgS}$; $\overset{\text{II}}{\text{M}}(\text{CN})_2 + \text{O} = \overset{\text{II}}{\text{MO}} + (\text{CN})_2$ [bzw. $\overset{\text{II}}{\text{M}}(\text{CN})_2 = \overset{\text{II}}{\text{M}} + (\text{CN})_2$ und $\overset{\text{II}}{\text{M}} + \text{O} = \overset{\text{II}}{\text{MO}}$]. Eine Mercurrhodanidbildung findet nicht statt; auch hinterläßt das Reagens keinen Rückstand von Paracyan. Die Methode hat sich für Cu, Zn, Bi und Fe bewährt; die gegebenen analytischen Daten sind genau. Aus gesättigten Lösungen von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in NH_3 scheiden sich mit der Zeit sehr unbeständige Krystalle aus, deren Analyse die Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ ergab.

Morahl.

Die Bestimmung von Nickel, von J. F. SLEEPER. (*Chem. News* 69, 15—17.)

Es wird empfohlen, das Nickel, nach Entfernung von Pt, As und Cu durch H_2S und Fortkochen des letzteren, mit karbonatfreier Natronlauge auszufällen, in heißer verdünnter H_2SO_4 zu lösen, wiederholt mit kaltem konzentrierten Ammoniak zur Trennung von Eisen auszuziehen, und das Nickel aus der ammoniakalischen Lösung unter Benutzung geeigneter Platinelektroden elektrolytisch zu fällen.

Morahl.

Über die Bestimmung von Platin und Chlor in einer Portion mit Erhaltung der organischen Substanz, von W. GULEWITSCH. (*Tageb. d. Kongr. russ. Nat. u. Ärzte zu Moskau* [1894] No. 10.)

Das Platin wird durch H_2S gefällt, das Filtrat mit CaCO_3 versetzt, abfiltriert und in dem neuen Filtrat Chlor bestimmt. Aus dem Filtrat von AgCl wird nach vorheriger Entfernung des überschüssigen Silbernitrats der organische Körper extrahiert.

Walden.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von ALEX. CLASSEN; **Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies.** (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 163—165.)

Mit Hilfe mattierter Platinschalen läßt sich Bleisuperoxyd in größeren Mengen festhaftend elektrolytisch niederschlagen. Man löst das Bleisalz in 20 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1.35—1.38), verdünnt auf etwa 100 cc, erwärmt auf 50—60° und elektrolysiert mit einem Strom von 1.1—1.2 Ampère. Bei fortgesetztem Erwärmen ist bei Mengen bis 1.5 g PbO_2 die Fällung nach 3 Stunden, bei größeren Mengen nach 4—5 Stunden beendet. Ein Spannungswechsel zwischen 4—8 Volt ist ohne Einfluß. — Zur Trennung von Pb und Cu ver-

innt man die 20 ccm HNO_3 auf nur 75 ccm und elektrolysiert die erwärmte Flüssigkeit nur 1 Stunde mit einem Strom von 1.1—1.2 Ampère. In einer zweiten Platinhale als Kathode elektrolysiert man die abgegossene, mit NH_3 bis zur tiefen aufärbung und dann mit 5 ccm HNO_3 versetzten Flüssigkeit plus den Waschisssern vom PbO_2 nach dem Verdünnen auf 120—150 ccm kalt mit einem Strom von 1—1.2 Ampère, während eine durchlöcherzte mattierte Platinblechelektrode als Anode dient. Letztere nimmt den Rest des PbO_2 , erstere das Cu auf. Bei Gegenwart von H_2SO_4 ist ein vorheriges Aufnehmen mit NH_3 und allmähliches Einengen in warme HNO_3 nötig, um Lösung zu bewirken. *Moraht.*

Quantitative Analysen durch Elektrolyse, von OSCAR PILOTY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 280—282.)

Zwecks Erlangung eines eigenen Urteils über den Wert der von CLASSEN empfohlenen Methoden zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse führte PILOTY im CLASSENSCHEN Laboratorium zu Aachen eine Anzahl von Metallstimmungen und -trennungen aus, deren Resultate günstige sind. Die nunmehr erledigte (vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 44) Frage über die Trennung des Wismuts von Cu, Hg und Pb wurde nicht berührt. *Moraht.*

Quantitativen elektrolytischen Bestimmung des Bleies, von A. KREICHGAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 315—318.)

Drei Versuchsreihen ergaben, daß zur elektrolytischen Fällung des Bleies Superoxyd ein Salpetersäuregemisch von 1 Teil Säure (spez. Gew. 1.4) und 7 Teilen Wasser, sowie zweimaliges Waschen mit Alkohol das richtigste ist. Dies ist gleichgiltig, ob man bei 110 oder 200° trocknet; längere Dauer der Analyse scheint nicht schädlich zu sein. Die Gröfse der Wasseranziehung hängt nicht von der Menge des Niederschlages, sondern von einem minimalen Gehalt desselben an Salpetersäure ab. Bei grofser Vorsicht lassen sich auch gröfsere Mengen Superoxyd festhaftend niederschlagen; Stromstärke 0.2 bis 0.5 ccm Knallgas pro Minute. *Moraht.*

Allgemeine Bestimmungsmethode der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak, von H. PELLET. (*Bull. Soc. Chim.* 11, 152.)

Zur Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Phosphatlösung, welche höchstens 0.1 g P_2O_5 enthalten soll, werden 100 ccm Molybdänlösung und 30 ccm einer ammoniakalischen Ammoniumcitratlösung verwendet. Nach 1/2-stündigem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade wird durch ein doppeltes, gewogenes Filter filtriert, mit salpetersaurem, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gegenwart der Citronensäure verhindert die Abscheidung von Molybdänsäure aus der überschüssigen Molybdämlösung, so daß der bei 100° gefällte Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium rein ist. (Nach *Monit. Scientif.* 8, 135.) *Rich. Jos. Meyer.*

Vorläufige Beiträge zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des „gelben Niederschlages“ nach Angaben von HENRY PEMBERTON jr. von W. J. WILLIAMS. (*Journ. Frankl. Inst.* 137, 126—128.)

Mehrere Analysenreihen bestätigen den Wert der PEMBERTONSCHEM Methode der Phosphorsäurebestimmung (vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 492, R.) *Moraht.*

Vergleiche der PEMBERTONSCHEM Methode der Phosphorsäurebestimmung mit der amtlichen Methode, von FRANCIS BERGAMI. (*Journ. Frankl. Inst.* 137, 129—133.)

Zahlreiche Analysen erweisen gleichfalls den hohen Wert von PEMBERTON

Methode, welche der amtlichen umständlichen Methode mindestens gleichwertig zu sein scheint. Die von PEMBERTON empfohlene Vorsichtsmaßregel, ganz karbonatfreie Natronlauge zu verwenden, ist überflüssig. *Morakt.*

Beitrag zu PEMBERTONS volumetrischer Methode der Phosphorsäurebestimmung, von BRUNO TERNE. (*Journ. Frankl. Inst.* 137, 138—140.)

Besprechung der von BERGAMI (vergl. voriges Referat) erhaltenen Resultate und Empfehlung der PEMBERTONSchen Methode gegenüber der mühsamen und zeitraubenden amtlichen Methode. *Morakt.*

Volumetrische Bestimmung der Borsäure in der Boraten. Anwendung auf Borverbände, von M. BARTHE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 163—168.)

Als Indikator dient der rote alkoholische Auszug der Blumenblätter von *Althaea rosea* (bereitet durch Behandeln von 2 g Blüten mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm destilliertem Wasser). Die grüne Färbung, welche diese Tinktur alkalischen Lösungen erteilt, wird nämlich durch Borsäure nicht geändert. Man fügt die Lösung des Borates zu einem abgemessenen Volum $\frac{1}{10}$ normal H_2SO_4 , bis die grüne Farbe eben erscheint. Dann ist alle H_2SO_4 durch die Basis des Borates gesättigt. Die freie Borsäure wird alsdann nach M. THOMSON (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 839 R.) mit Ätzkali und Phenolphthalein bei Gegenwart von Glycerin titriert. *Hofmann.*

Automatische Universalbürette, von M. P. GUICHARD. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 156—157.)

Die Titerflüssigkeit befindet sich in einer weiten niederen Flasche, welche durch einen dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen ist. Durch die mittlere Bohrung geht ein Steigrohr, welches in die Bürette bis zu deren O-Punkt sich einsenkt. Durch die zweite Öffnung des Stopfens kann mit einem Gummiball ein Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt werden, wodurch diese in die Bürette gehoben wird. Durch die dritte Öffnung kann die nicht verbrauchte Lösung in die Flasche zurückgelassen werden. *Hofmann.*

Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat, von F. W. KÜSTER. (*Journ. pr. Chem.* 48, 595—598.)

Ein elektrisches Gebläse, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 69, 27.)

In einem geeigneten Apparat (vergl. Figur im Original) wird angesäuertes Wasser durch den elektrischen Strom zerlegt und die Gase in eine passende Gebläselampe geleitet, wodurch man ein einfaches und leicht regulierbares Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse erhält. *Morakt.*

Extraktionsapparat zur Analyse von in Wasser und anderen Flüssigkeiten gelösten Gasen, von EDGAR B. TRUMAN. (*Journ. chem. Soc.* 65, 43—51.)

Vergl. Figur im Original. In Wasser gelöste Kohlensäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgegeben und Sauerstoff völlig durch Kochen ausgetrieben. *Morakt.*

Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren, von CARL ULLMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 379—382.)

Die Einschmelzröhren werden dadurch vor Explosion durch inneren Druck geschützt, daß sie während des Erhitzens in besonderen Stahlröhren und in einem geeigneten Schiefsofen (vergl. Figuren im Original) einem ähnlichen äußeren Druck von Äther- oder Benzindämpfen ausgesetzt werden. *Morakt.*

Analyse von Phosphorzinn mittels flüssigem Brom, von C. A. LOBBY DE BRUYN. (*Rec. trav. chim.* 12, 626—628.)

Analyse von Zinkchlorid, von Jos. M. STOCKS. (*Chem. News* 69, 27.)

Da das Zinkchlorid des Handels häufig Zinkoxyd gelöst enthält, muß letzteres für die Analyse erst durch Zusatz von Wasser gefällt und im Filtrat als Chlorid vorhandene Zinkmenge bestimmt werden. *Moraht.*

Über eine Anwendung des Natriumsilikates, von G. GEISENHEIMER. (*Compt. rend.* 118, 192—194.)

Es wird empfohlen ein kalkhaltiges Wasser dadurch zum Waschen von Asche brauchbar zu machen, daß man ihn Natronwasserglas, welches man mit wasserfreiem, kohlensaurem Natron gemischt hat, zusetzt. Dadurch werden Silik- und Magnesiasalze flockig gefällt und setzen sich schnell ab, ohne beim Waschen dem Stoffe anzuhaften. *Rich. Jos. Meyer.*

Chemische Analyse der Klebelsbergquelle im Salzberg von Ischl, von H. DIETRICH. Ischl. (*Jahrb. geol. Reichsanst. Wien* [1893] 43, 275—280.)

Das Wasser gehört nach der Analyse zu den kohlensäureärmeren muschelisch salinischen Mineralwässern; es steht dem Kissinger Rakoczybrunnen am nächsten. *Weinschenk.*

Mineralogie und Krystallographie.

Über den Anamesit von Rüdigheim bei Hanau und dessen beauxitische Zersetzungsprodukte, von Dr. TH. PETERSEN. (*Jahresber. physik. Ver. Frankf. a. M.* 1891/1892, 10 Seiten). Kürzer **Über Beauxitbildung**. (*Ber. 26. Vers. oberrh. geolog. Vereins* 1893, 38—40.)

Wie im Vogelsgebirge und in der Wetterau findet sich auch in der Gegend von Hanau Beauxit als Zersetzungsprodukt von Basalten. Die Struktur des ursprünglichen Gesteins ist im Beauxit oft noch zu erkennen. Bei dieser Umbildung muß Kieselsäure weggeführt werden, welche sich auch in den oberen Lagen als Halbopal, sowie im Leitungswasser von Frankfurt a. M. findet, welchem $\frac{1}{4}$ der festen Bestandteile SiO_2 ist. *Weinschenk.*

Die Diamantgruben von Kimberley, von A. W. STELZNER. (*Isis* [1893], Abh. 3, 15 Seiten.)

Durch eine Übersicht der bis jetzt bekannt gewordenen Daten über das Vorkommen des Diamants in Kimberley, sowie durch eine eingehende Durchsicht reichlichen, von dort herstammenden Materials kommt Verfasser zu dem Schluss, daß der Kohlenstoff des Diamanten dem eruptiven Magma des ursprünglichen Olivingesteins, aus welchem der „blue ground“, das Muttergestein des Diamanten, hervorging, von Haus aus angehört, und daß der Diamant selbst sich aus dem an Magnesiasilikat reichen Magma bei der Erkalting abgeschieden hat. Es wird dabei auf das Vorkommen von Diamant in den Serpentin- und Oliviniten, welche ja gleichfalls aus vorherrschenden Magnesiasilikaten bestehen, hingewiesen, sowie darauf, daß auch sonst die Diamantlagerstätten mit Serpentin, d. h. umgewandelten Eruptivgesteinen ähnlicher Zusammensetzung, in Verbindung stehen. *Weinschenk.*

Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform, von F. RINKE.
(*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 1—55.)

Verfasser kommt durch Vergleichung der krystallographischen Verhältnisse einer grossen Anzahl von Substanzen zu dem Schluss, dass zahlreiche Körper, trotz sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung, ähnliche, oder doch leicht von einander ableitbare Krystallformen besitzen und sich auch in Beziehung auf Habitus, Zwillingsbildungen und physikalisches Verhalten auffallend gleichen; er bezeichnet diese Verhältnisse als Isotypie. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass diese Ähnlichkeit der krystallographischen Eigenschaften zusammengesetzter Verbindungen in der krystallographischen Gleichheit oder Ähnlichkeit aller Komponenten derselben ihren Grund hat, wie sich das für einzelne der besprochenen Substanzen z. B. für das als Würtzit hexagonal krystallisierende ZnS direkt nachweisen lässt. Daraus wird der weitere Schluss gezogen, dass durch die chemische Vereinigung zweier und selbst mehrerer Elemente mit ähnlicher oder vermutlich ähnlicher Krystallgestalt eine Verbindung entsteht, deren krystallographische Form mit derjenigen ihrer Bestandteile grosse Verwandtschaft besitzt. Weinschenk.

Über die Symmetrieverhältnisse der Krystalle, von B. MINNIGERODE. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 92—97.)

Über den Argyrodit, von A. WEISBACH. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 98—99.)

Über „reciproke“ einfache Schiebungen an den triklinen Doppelsalzen $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und verwandten, von O. MÜGGE.
(*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 106—108.)

Über die chemische Zusammensetzung einiger Gesteine von der Halbinsel Kola, von F. EICHLER. (*Verh. geol. Reichsanst. Wien* [1893] 217—218.)

Meerscham aus Ljubić-planina bei Prujavor in Bosnien, von M. KIŠPATIĆ.
(*Verh. geol. Reichsanst. Wien* [1893], 241—242.)

Über Xanthokon und Rittingerit nebst Bemerkungen über die Rotgiltigerze, von H. A. MIERS mit Analysen von G. T. PRIOR. (*Zeitschr. Krystallogr.* 22, 433—462.)

Die Untersuchungen, welche an einer grossen Anzahl verschiedener Vorkommnisse der beiden Mineralien angestellt wurden, ergaben in optischen, sowie in allen übrigen physikalischen Beziehungen vollständige Übereinstimmung beider. Ebenso sind dieselben krystallographisch identisch.

Krystallsystem monosymmetrisch $a:b:c = 1.9187:1:1.0152$; $\beta = 88^\circ 47'$. Auch die chemische Zusammensetzung, welche allerdings beim Rittingerit aus Mangel an genügend reinem Material nur annähernd ermittelt werden konnte, stimmt überein, und zwar ergab sich, dass dieselbe gleich derjenigen des Proustit ist. Man hat also Rittingerit und Xanthokon zu vereinigen, und zwar unter dem Namen Xanthokon, als dem älteren. Dieser bildet die monosymmetrische Modifikation des im Proustit rhomboedrisch krystallisierenden Sulfosalzes und ist wahrscheinlich isomorph mit der Feuerblende, welche in ihrer Zusammensetzung dem Pyrargyrit entspricht. Weinschenk.

Über Powellit von einem neuen Fundorte, von GEORG A. KÖNIG und LEUES L. HUBBARD. (*Zeitschr. Krystallogr.* 22, 463—466.)

Das Mineral fand sich in der Mine South Hecla, Houghton Co, Mich., in

Aggregaten kleiner blafsbläulichgrüner Kryställchen mit vierseitiger pyramidaler Endigung; die chemischen Analysen ergaben, daß molybdänsaurer Kalk mit nur geringem Gehalt an Wolframsäure (4.5% resp. 1.65% aus zwei Analysen verschiedener Krystalle) vorlag. Das Vorkommnis ist also Powellit $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$, in welchem nur ein sehr geringer Teil der Molybdänsäure durch Wolframsäure vertreten ist.
Weinschenk.

Neue Mineralien aus der Sjögrube, Gouv. Örebro, Schweden, von L. J. Igelström. (Zeitschr. Krystallogr. 22, 467—472.)

Lamprostibian, lichtgrau, metallglänzend, in dünnen Plättchen rot durchscheinend, blättrig, selten in kleinen, anscheinend tetragonalen Krystallen. Die qualitative Analyse liefs viel Sb_2O_5 (Sb_2O_3 ?), Eisen und wenig Mangan erkennen. Elfstorpit, meist krystallinisch, blaßgelb, besteht aus As_2O_5 (As_2O_3 ?) MnO und Spuren von CaO und MgO . Chloroarsenian, gelbgrüne Kryställchen ähnlicher Zusammensetzung. Rhodoarsenian, rosenrote durchsichtige Kügelchen eines wasserhaltigen Mangan-Kalkarsenates. Basiliit, blättrig metallglänzend, stahlblau, in dünnen Plättchen rot durchsichtig ist $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_4\text{Sb}_2\text{O}_5 + 7\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sjögrufvit, krystallinische Bänder und Putzen von hellgelber Farbe, in dünnen Plättchen blutrot durchscheinend, führt auf eine ähnliche Formel von Arsenio-pleit.
Weinschenk.

Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit und Anätzbarkeit der Krystalle von der Homogenität derselben, von L. WULFF. (Zeitschr. Krystallogr. 22, 473—478.)

Einschlufsfreie Krystalle wachsen bei gleichmäßiger Ausscheidung aus derselben Lösung langsamer als einschlufsenthaltende Exemplare, und zwar ist der Unterschied um so stärker, je langsamer die Abscheidung vor sich geht. In gleicher Weise ist die Ätzbarkeit verschieden: klare Krystalle und klare Parteen solcher widerstehen der Anätzung in viel höherem Maße als solche, in welchen Einschlüsse vorhanden sind. Die Beobachtungen wurden bei jahrelangen Züchtungen von Krystallen von Natronsalpeter und chlorsaurem Natron gemacht und durch direkte Messungen und Wägungen festgestellt. Möglicherweise handelt es sich dabei um Verschiedenheiten in der elektrischen Spannung und Ausstrahlung, welche um die einschlufsreichen Krystalle raschere Strömungen hervorbringen.
Weinschenk.

Künstliche Bildung von Eisenglanz und Magnetit in den Eisenrückständen der Anilinfabriken, von Dr. WILH. MÜLLER. (Zeitschr. deutsch. geol. Ges. [1893] 45, 63—68.)

Die Eisenrückstände, welche bei der Anilinbereitung nach der Destillation des Anilins als schlammige Massen zurückbleiben, werden behufs Entwässerung auf porösem Boden ausgebreitet. Unter dem Einfluß der atmosphärischen Luft geht in denselben ein lebhafter Oxydationsprozeß vor sich, wobei eine bedeutende Erhitzung eintritt. Die Eisenoxydulsalze, zumeist Chloride, werden dabei geröstet und in den Hohlräumen der oft sehr hart und fest gewordenen Massen finden sich wohlausgebildete Krystalle von Eisenglanz bis zu 1 cm Durchmesser, sowie kleinere von Magnetit, welche beide krystallographisch bestimmt werden konnten. Die chemische Untersuchung ergab, daß die beiden Substanzen aufs innigste gemengt sind.
Weinschenk.

Künstliche Darstellung von Magnetkies, von L. BUCCA. (*Rivista mineral. e cristallogr. ital.* [1893] 13, 10—12.)

In den Retorten der Schwefelöfen von Catania, welche mit einem Gemenge von Schwefel, Salmiak und Eisenfeile verkittet waren, bildeten sich auf Hohlräumen dieses Kittes kleine metallglänzende Täfelchen, welche den Kristallen von Magnetkies vom Schneeberg (Tirol) gleichen und auch chemisch damit identifiziert werden konnten.

Weinschenk.

Über Topazolith und Melanit, von M. PINERS. (*Zeitschr. Krystallogr.* 22, 479—496.)

Mehrere Vorkommnisse von Topazolith (Wurlitz bei Hof, Fichtelgebirge; Mussa Alp, Piemont; Cipitbach, Seisser Alp, Tirol) und von Melanit (Burgumer Alp in Pfitsch, Tirol; Margola bei Predazzo, Tirol; Zermatt, Schweiz) wurden genauen Analysen unterzogen und dabei das Hauptaugenmerk auf die Bestimmung der Titansäure gerichtet. Als Resultat ergab sich, daß sowohl der lichtgelbe Topazolith als auch der schwarze Melanit in der Hauptsache Kalkeisengranate sind, daß sie sich aber in charakteristischer Weise dadurch unterscheiden, daß ersterer titanfrei ist, letzterer stets Titan in größerer oder geringerer Menge enthält. Gleichzeitig wurde wahrscheinlich gemacht, daß das Titan sowohl als TiO_2 , wie als Ti_2O_3 in dem Mineral vorhanden ist, und die Analysen ergaben, daß beim Aufschließen mit H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohr das Ti_2O_3 die entsprechende Menge von Fe_2O_3 zu FeO reduziert, indem es sich in TiO_2 umwandelt. Rechnet man unter dieser Voraussetzung die Resultate der Analysen um, so ergibt sich ein Verhältnis von Kieselsäure + Titansäure zu den Sesquioxyden und Monoxyden, welches vollkommen der Granatformel entspricht, während bisher stets die Resultate der Analysen titansäurehaltiger Granaten bedeutende Verschiebungen in diesen Verhältnissen zeigten. Zur Bestimmung der TiO_2 wurde dieselbe mit Fe_2O_3 zusammen geglüht und gewogen und sodann der Gehalt an Fe_2O_3 titrimetrisch bestimmt; eine Methode, deren Richtigkeit durch eine Reihe von quantitativen Vorversuchen ausprobiert wurde.

Weinschenk.

Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie.

Dritte Abhandlung.

Die Einwirkung andauernden gleitenden Druckes.

Von

M. CAREY LEA.¹

Trotzdem der Übergang von mechanischer in chemische Energie wohl schon durch die in den vorhergehenden Abhandlungen² beschriebenen Versuche genügend bewiesen ist, machte doch die Wichtigkeit der Sache es wünschenswert, die Beobachtung durch weitere Versuche zu stützen, um so eine feste Grundlage zu gewinnen.

In der letzten Mitteilung über die Einwirkung des gleitenden Druckes vermochte ich nur ein Beispiel anzuführen, bei dem das Zersetzungsprodukt in wägbaren Mengen erhalten werden konnte; später gelang dies noch bei anderen, und beim Quecksilberoxyd konnte sogar bestimmt werden, wie viel Einheiten (Grammmeter) mechanischer Energie in chemische umgewandelt worden waren.

Gefälltes und unter Lichtabschluss getrocknetes Silberoxyd ist ohne Rückstand in Ammoniak löslich; man kann daher nach dem Zerreiben im Mörser die unveränderte Substanz leicht extrahieren.

1) 0.5 g Silberoxyd wurden 20 Minuten lang im Porzellanmörser zerrieben, die unveränderte Substanz mit Ammoniak extrahiert, der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure gefällt.

Erhalten Chlorsilber	. . .	0.0402 g,
entsprechend Silber	. . .	0.0303 g.

Der Gebrauch des Porzellanmörser bringt den Übelstand mit sich, daß sich bei dem fortgesetzten und starken Reiben eine beträchtliche Menge des Materials vom Mörser und Pistill abreibt, die dann mit Sorgfalt aus dem Reaktionsprodukt ausgesucht werden muß. Um das zu umgehen, wandte ich eine große Achatreibschale an und ein Pistill aus demselben Material, an dem noch ein langer Holzgriff angebracht war, um ebenso großen Druck wie in dem Porzellanmörser ausüben zu können. Selbst unter den günstigsten Bedingungen ist jedoch, wie aus den folgenden Resultaten ersicht-

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von A. ROSENHEIM.

² Diese Zeitschr. 5, 330 und 6, 2.

lich ist, die Wirkung eines solchen Mörsers nur $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ so groß, wie die des Porzellanmörser. Das liegt wohl größtenteils an der glatten Politur, die unnötigerweise den Achatmörsern gegeben zu werden pflegt. Die Anwendung eines Porzellanmörser ist demnach vorzuziehen, wenn man nur mit Sorgfalt die abgeriebenen Teile aussucht.

2) Dieselbe Menge Silberoxyd wurde 20 Minuten lang im Achatmörser zerrieben. Eine Abbröckelung des Materials war nicht bemerkbar; es wurde daher nur das unveränderte Oxyd herausgelöst, und es verblieben an:

Metallischem Silber 0.0048 g,

entsprechend der geringeren Wirksamkeit des Achatmörser.

Quecksilberoxyd. Die angewendete Substanz löste sich langsam, aber vollständig in der Kälte in 10%iger Salzsäure.

0.5 g wurden zerrieben, das unveränderte Oxyd durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure extrahiert; es verblieben Quecksilberchlorür, etwas metallisches Quecksilber und abgebröckeltes Porzellan. Die Reduktionsprodukte wurden in einigen Tropfen Königswasser gelöst, abfiltriert und durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Erhalten Quecksilbersulfid . . 0.0354 g,
entsprechend Quecksilber . . 0.0305 g,
„ Quecksilberoxyd 0.0329 g.

Soviel Quecksilberoxyd ist also (abgesehen von der Spur entstandenen metallischen Quecksilbers) zu Oxydul reduziert worden.

Die Oxydation von Quecksilber zu Quecksilberoxydul und die von Oxydul zu Oxyd sind beide exothermische Reaktionen. Für das Wärmeäquivalent der Oxydation von Quecksilber zu beiden Oxydationsstufen sind von verschiedenen Forschern abweichende Werte gefunden worden. Nichtsdestoweniger erhält man fast dieselben Resultate, wenn man bei der Berechnung der durch die Vereinigung von $\text{Hg}_2\text{O} + \text{O}$ in Freiheit gesetzten Wärmemenge die von THOMSEN erhaltene und von NERNST richtig gestellte Zahl oder die Angaben französischer Chemiker zu Grunde legt; es ist also gleichgültig, welchen Wert man einsetzt. DITTE giebt in seinen „Metallen“ (2, 500) die Werte 21.1 bzw. 15.5 an.

Hiernach muß die zur Überführung von 2HgO zu $\text{Hg}_2\text{O} + \text{O}$ (endothermisch) notwendige Energie 9.9 großen Kalorien entsprechen: also brauchen 400 g metallischen Quecksilbers als Quecksilberoxyd so viel Energie, um in Oxydul übergeführt zu werden, 1 g folglich

mechanische Aquivalent von 24.75 kleinen Kalorien und 1 mg 2475 kleine Kalorien.

In dem beschriebenen Versuch war die 30.5 mg metallischen Quecksilbers entsprechende Menge Quecksilberoxydul erhalten worden. Energiemenge, welche erforderlich ist, die 30.5 mg metallischen Quecksilbers entsprechende Menge Quecksilberoxyd zu Oxydul zu oxidieren, entspricht 0.755 Wasser-Grammgraden = 321.5874 Grammgraden. Die bei dem obigen Versuche in chemische Energie überführte mechanische Energie ist also = 322 Grammgraden.

Ferricyankalium. Um das Salz vollständig frei von der Hydroxyverbindung zu erhalten, wurde die Lösung des Handelsproduktes in heissem Wasser allmählich mit etwas Permanganat versetzt, bis sie eine schwachrote Farbe angenommen hatte, die filtrierte Lösung bis zur Krystallisation eingeeengt und nur der erste Anschuss verworfen.

Das gereinigte Ferricyankalium wurde 20 Minuten lang im Achatmörser zerrieben. Bei Zusatz von Wasser resultierte eine tiefgrüne Lösung, die beim Stehen oder Erwärmen eine große Menge eines feinen Pulvers absetzte.

Eisenammoniakalaun. Von einer Probe des Salzes, die mit Ferricyankaliumlösung eine hellgelbe Färbung ohne die Spuren von Goldlösung ergab, wurden 0.3 g 25 Minuten im Porzellanmörser zerrieben. Als bald reduzierte das Produkt deutlich Goldlösungen, mit rotem Blutlaugensalz intensive Grünfärbung; es war zweifelslos reduziert. Natürlich müssen hierbei die Reaktionen sofort geführt werden, da schon nach wenigen Stunden Reoxydation des Oxyduls eintritt.

Dieser Versuch wurde noch vorsichtiger wiederholt. Eine konzentrierte Lösung des Eisenammoniakalauns wurde bis zur deutlichen Rotfärbung mit Permanganat versetzt und dann durch Abdampfung Krystallisation hervorgerufen. Diese sicherlich ganz oxydulreichen Krystalle wurden 25 Minuten lang im Porzellanmörser zerrieben. Die filtrierte Lösung des Reaktionsproduktes brachte in ganz verdünnter Goldlösung einen purpurnen, in Ferricyankaliumlösung einen feinen Niederschlag hervor. — Der Eisenalaun muß natürlich ganz trocken (nicht über 40°) sein, da er sonst infolge des großen Krystallwassergehaltes beim Zerreiben verschmiert und dann keine Reduktion auftritt.

Kupferchlorid. Selbst nach langem Reiben war keine Reaktion nachweisbar.

Die beiden letzten Versuche beweisen die Verschiedenheit der Einwirkung mechanischer Energie von der der Wärme; denn Kupferchlorid wird durch Wärme, nicht durch gleitenden Druck zu Chlorür reduziert, während bei Eisenoxydsulfat der umgekehrte Fall vorliegt.

Natriumgoldchlorid. In der vorhergehenden Abhandlung war die Wirkung des Reibens im Porzellanmörser auf dieses Salz beschrieben. Zum Vergleich wurde der Versuch im Achatmörser angestellt. Nach 20—25 Minuten lieferten 0.3 g 2.7 mg metallisches Gold, ein zweiter Beweis für die geringere Wirksamkeit des Achatmörser.

Silberkarbonat. 0.5 g wurden nach 25 Minuten im Porzellanmörser dunkel. Die unveränderte Substanz wurde durch wiederholtes Behandeln mit Ammoniak entfernt, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Erhalten: 0.0110 g AgCl = 0.0083 g Ag.

Schwefligsaures Silber wurde bei Lichtabschluss durch Alkalisulfite gefällt und ebenso wie der vorhergehende Körper behandelt.

Erhalten: 0.0092 g AgCl = 0.0069 g Ag.

Silbersalze geben zwar leicht wägbare Resultate, sind aber zur Bestimmung der umgewandelten Energiemenge wenig geeignet, da es nicht sicher ist, ob die Reduktionsprodukte Oxydulverbindungen sind. Ammoniak zersetzt nun Silberoxydulsalze in Silberoxydverbindungen, die sich lösen, und metallisches Silber. Man findet daher dieselbe Silbermenge, gleichgültig ob zuerst Oxydul oder gleich Metall entstanden war.

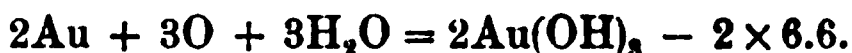
Ich brauche kaum darauf hinzuweisen, daß es nicht der Zweck der verschiedenen Bestimmungen war, irgend welche Beziehungen zwischen der Menge der angewandten Substanz und dem Grad der Zersetzung nachzuweisen; denn es bestehen keine. Oft wird bei einer größeren Menge Substanz eine geringere Zersetzung erhalten, da die einzelnen Teilchen einander bedecken, und selbst unter sonst gleichen Umständen hängt der Erfolg sehr oft von der Gewandheit und Kraft beim Reiben ab.

Das wichtigste Resultat ist die genaue Bestimmung der verwandelten Energiemenge, die bei einigen Versuchen glückte.

Zum Schluss will ich noch zwei Fälle anführen, die insofern nicht zu den schon erwähnten gehören, als sie exothermisch sind.

n allgemeinen muß Substanzen, die Sauerstoff abgeben sollen, Energie zugeführt werden; doch giebt es einige Ausnahmen. Z. B. entwickelt Goldoxyd und ebenso Kaliumpermanganat bei der Abgabe von Sauerstoff Wärme.

Goldoxyd. Die Reduktion von Goldoxyd ist, wie oben erwähnt, eine exothermische Reaktion. THOMSEN stellt folgende Bildungsgleichung auf:



Zur Bildung eines Moleküles Goldhydroxyd bedarf es also einer Wärmezufuhr von 6.6 Kalorien. Man mußte also erwarten, daß Goldhydroxyd leichter und reichlicher durch gleitenden Druck reduziert würde als andere Oxyde.

Dem war auch so und obgleich dieser Fall eigentlich nicht in den Rahmen dieser Abhandlung gehört, so ist er so interessant, daß ich ihn anhangsweise zufüge.

Goldoxydhydrat $\text{Au}(\text{OH})_3$ wurde nach der Methode von FIGUIER¹ gewonnen. Das getrocknete braune Pulver war ganz in warmer 10%iger Salzsäure löslich, enthielt also kein metallisches Gold.

1) 0.155 g Goldoxyd wurden 25 Minuten lang im Porzellanmörser zerrieben. Die starke Reduktion war schon äußerlich sichtbar, da das Pistill wie vergoldet aussah. Die unveränderte Substanz wurde durch Salzsäure herausgelöst, das metallische Gold in Königswasser gelöst, reduziert und gewogen.

Erhalten 0.0718 g Au

0.155 g $\text{Au}(\text{OH})_3$ = 0.1231 g Au

Also reduziert 58% der angewandten Substanz.

2) 0.200 g ergaben nach 40 Minuten langem Zerreiben im Porzellanmörser 0.0538 g Au.

Kaliumpermanganat. Zwei Moleküle Permanganat geben bei der Reduktion zu 2MnO_2 H_2O drei Atome Sauerstoff und 3.4 Kalorien ab. Die Reaktion ist also exothermisch.

Durch kräftiges Reiben wird Permanganat leicht reduziert. Beim Ausziehen mit Wasser hinterbleibt ein unlöslicher schwarzbrauner Rückstand, der sich unter Aufbrausen in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, also Manganperoxyd ist.

¹ Eine Goldlösung wird mit Kali oder Natron stark alkalisch gemacht und Baryumchlorid zugesetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. (Ein Teil des Goldes bleibt gelöst.) Das Baryumaurat wird ausgewaschen und durch konz verdünnte Salpetersäure zersetzt.

Drei Bestimmungen wurden ausgeführt. Die erste, rohe Bestimmung ergab nach 25 Minuten langem Reiben im Porzellanmörser 0.043 g unlöslichen Rückstand.

Bei der zweiten Bestimmung wurde eine gleichgroße Menge verarbeitet. Der unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und als Mn_3O_4 bestimmt.

Erhalten: 0.0136 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.02825$ g KMnO_4 ,
die zu MnO_2 reduziert waren.

Dieselbe Menge ergab beim Behandeln im Achatmörser nur 0.003 g MnO_2 entsprechend der geringeren Wirksamkeit des Mörsers.

Diese letzten beiden exothermischen Reaktionen gehen nicht von selbst vor sich, sondern bedürfen des Anstoßes einer äußeren Kraft. Diesen Anstoß giebt ihnen der gleitende Druck.

In diesen drei Abhandlungen habe ich eine größere Reihe von Reaktionen beschrieben, bei denen mechanische in chemische Energie übergeht. Ihre Zahl könnte noch vergrößert werden, doch muß man sich natürlich in der Praxis auf die Fälle beschränken, bei denen man das Reaktionsprodukt von dem Ausgangsmaterial genau trennen kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1894.

Zur Kenntnis der chlor- und amidochromsauren Salze.

Von

Dr. S. LÖWENTHAL.

Einleitung.

Nachdem bereits im Jahre 1833 PELIGOT¹ das chlorchromsaure Kalium in großen gelben Krystallen von der Formel $\text{CrO}_3 \cdot \text{KCl}$ auf zwei verschiedene Arten erhalten hatte, kam 25 Jahre später GEUTHER² gelegentlich einer Untersuchung über die Acichloride von Chrom, Wolfram und Molybdän auf das chlorchromsaure Kalium oder, wie es PELIGOT nennt, „chromsaures Chlorkalium“.

Er stellte das Salz dar durch Zusammenbringen von Chromacichlorid und neutralem Kaliumchromat, letzteres gelöst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Derselbe stellte auch zuerst die Formel $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$ auf, welche heute noch den Ansichten über die Molekulargröße des Chromacichlorids entspricht. Diese Darstellung unterscheidet sich von derjenigen PELIGOTS wesentlich, es wird jetzt das Chlor nicht mehr mit Kalium, sondern mit Chrom in unmittelbarer Bindung stehend, angesehen.

HEINTZE³ faßte hierauf im Jahre 1871 die PELIGOTSchen Salze als Metallverbindungen der gechlorten Chromsäure, bzw. als Derivate des Chromylchlorids auf. Zur Begründung versuchte er die Überführung dieses Säurechloridrestes in den Säureamidrest. Dies gelang ihm auch. Nach vielen Versuchen wendete er als indifferentes Lösungsmittel wasserfreien Äther an. Das Salz, das er erhielt, entsprach ganz dem Verhalten der organischen Säureamide. Es war somit die Berechtigung dargethan, die PELIGOTSchen Salze als Salze einer gechlorten Chromsäure aufzufassen. Obwohl jetzt die Stellung dieser Verbindungen im chemischen System geklärt war, so waren doch die einzelnen Salze der beiden Reihen noch nicht, oder nur wenig bekannt.

Diesem half bei den Chlorchromaten PRAETORIUS⁴ ab und zwar durch seine Arbeit über diese Salze. Zur Darstellung benutzte er

¹ PELIGOT, *Ann. d. chim. et phys.* 52, 267.

² GEUTHER, *Ann. Chem. Pharm.* (1858) 106, 239.

³ HEINTZE, *Journ. pr. Chem.*, N. F., (1871) 4, 211.

⁴ PRAETORIUS, *Ann. Chem.* (1880) 201, 1.

teils die PELIGOTSchen Methoden, teils die GEUTHERSche Reaktion.¹ teils wieder änderte er letztere ab, indem er die Einwirkung in Eisessiglösung unter Zutritt von überschüssigem Chromsäureanhydrid vor sich gehen liefs. PRAETORIUS erhielt in dieser Weise 10 Salze der Chlor-

chromsäure und eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \text{CrO}_2 \\ \diagdown \text{O.Ba.Cl} \end{array}$, die er „chlorchromsaures Chlorbaryum“ nennt.

Folgendes Schema giebt die Übersicht über die sämtlichen Methoden der Darstellung der Chlorochromate.

Methode	Urheber der Methode	Nach derselben dargestelltes Chlorochromat
I. Einwirkung von Salzsäure auf Dichromat in wässriger Lösung	PELIGOT	K (PELIGOT)
II. Einwirkung von Metallchlorid auf Chromsäureanhydrid in wässriger Lösung	PELIGOT	K (PELIGOT)
III. Einwirkung von Chromacichlorid:		
1. auf Metallchloride in wässriger Lösung	PELIGOT	Na, NH ₄ , Mg, Ca (PELIGOT)
2. auf Chromate:		
a. in wässriger Lösung	GEUTHER	K (GEUTHER) Na, Ni, Co, Zn (PRAETORIUS)
b. in Eisessiglösung unter Zusatz von freier Chromsäure	PRAETORIUS	Ca, Ba, Sr (PRAETORIUS)

Es wurde nun von mir versucht, einen wenn auch bescheidenen Beitrag zur Kenntnis der seit ihrer Auffindung durch HEINTZE nicht weiter bearbeiteten Amidochromate zu liefern; es ist aber selbstverständlich, daß hierbei auch dem Ausgangsmaterial, den chlorchromsauren Salzen, näher getreten werden mußte. Es finden sich also auch hierüber Beobachtungen; ferner ist es bei einzelnen Salzen durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. Fock möglich gewesen, die krystallographischen Eigenschaften der dargestellten Salze festzustellen.

Die erhaltenen Resultate zerfallen in zwei Gruppen:

1. Chlorochromate.
2. Amidochromate.

¹ In der Originalarbeit von PRAETORIUS ist des Umstandes, daß GEUTHER zuerst auf diese Darstellung hinwies, nicht gedacht.

1. Chlorochromate.

Chlorchromsaures Ammonium.

PELIGOT hat neben dem Kaliumchlorochromat auch schon die entsprechende Ammoniumverbindung hergestellt und analysiert. Er nutzte zu diesem Zwecke Chromazichlorid, das er auf wässrige Amiaklösung einwirken liefs. Auch jetzt wurde es so gewonnen.

Es ist von leuchtend roter Farbe und löst sich in Wasser unter eigentümlich knisterndem Geräusch, giebt ziemlich gut ausgebildete Krystalle und schmilzt sehr leicht.

Zusammensetzung:¹

gew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für (NH ₄)ClCrO ₃ :
0.4495	0.2850 g NH ₄	13.30	11.69
1.9100	0.4222 g Cl	22.14	23.05
1.9100	1.2635 g CrO ₃	66.15	65.26
		<u>101.59</u>	<u>100.00</u>

Chlorchromsaures Lithium.

Dieses Salz ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Dasselbe wurde nach der schon in der Einleitung angegebenen Methode von GEUTHER durch Einwirkung von Chromazichlorid auf Lithiumchromat in wässriger Lösung gewonnen. Die mit Essigsäure angesäuerte Mischung wurde in eine Eisemenge zur Krystallisation gestellt. Die sich ausscheidenden roten Krystalle wurden auf Thonplatten getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren in mit Salzsäure angesäuertem Wasser wurde das reine Salz erhalten.

Die Farbe desselben ist gelbroth, es krystallisiert in glänzenden, bitterigen Krystallen. Es schmilzt zu einer rotbraunen Masse. Eine krystallographische Messung ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.1589:1:?$$

$$\beta = 64^{\circ} 50'.$$

Beobachtet ferner:

$$a = \{100\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P \text{ und } e = \{001\} \infty P.$$

¹ Die Analysen des obigen, sowie der folgenden Chromate wurden im allgemeinen in ziemlich ähnlicher Weise ausgeführt. Das Ammoniak wurde durch Erhitzen mit Kalilauge und Einleiten in Salzsäure in Salmiak übergeführt und dann als Ammoniumplatinchlorid gewogen, das Chlor als Silberchlorid und das Chrom, nach Fällung mit Ammoniak als Chromhydroxyd in der Wärme, als Chromoxyd bestimmt.

Die Krystalle bilden dünne, nach der Vertikallage verlängerte Tafeln. Als Randflächen wurden in der Regel nur diejenigen des Prismas beobachtet, an einzelnen Individuen fand sich aber auch die Basis.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a:m=(100):(110)=46^{\circ} 22'$		—
$a:c=(100):(001)=64^{\circ} 50'$		—
$m:c=(110):(001)=72^{\circ} 40'$		$72^{\circ} 56'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoid *a* tritt eine Axe scheinbar um circa 25° geneigt gegen die zugehörige Normale im stumpfen Winkel β aus.

Zusammensetzung:¹

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für LiClCrO_3 :
0.7265	0.5215 g CrO_3	71.78	70.279
0.7265	0.3005 g Li	4.13	4.896
0.8450	0.2043 g Cl	24.17	24.825
		100.08	100.00

Chlorchromsaures Magnesium.

Dieses Salz wurde sowohl von PELIGOT wie auch von PRAETORIUS dargestellt. PELIGOT erwähnt am Schlusse seiner Abhandlung, daß er durch Behandeln einer gesättigten Magnesiumchloridlösung mit Chromacichlorid dasselbe gewonnen habe. PRAETORIUS hingegen erhielt es folgendermaßen: Er brachte beliebige Mengen von kohlensaurer Magnesia, fester oder in Wasser gelöster Chromsäure und verdünnte, reine Salzsäure unter Anwendung mäßiger Wärme zusammen. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß die Chromsäure im Überschuss in der Lösung vorhanden ist und letztere sehr stark eingedampft wird. Das Salz wurde von der anhaftenden Mutterlauge mit Hilfe poröser Thonplatten getrennt.

Es wurden nun, da PRAETORIUS nicht angiebt, ob die PELIGOTSche Methode ihm beim Magnesiumsalz etwa keine guten Resultate geliefert habe, einige Versuche angestellt, um über die Brauchbarkeit

¹ Die Bestimmung der Chromsäure erfolgte als Chromoxyd, nur wurde die Reduktion mit schwefliger Säure unter Zusatz von Schwefelsäure vorgenommen. Im Filtrate war Lithium als Lithiumsulfat, als welches es nach dem Eindampfen und Glühen gewogen wurde. Das Chlor wurde als Silberchlorid bestimmt.

dieser Methode ins klare zu kommen. Eine konzentrierte gesättigte Magnesiumchloridlösung wurde mit Chromacichlorid versetzt, es schied sich kein Salz aus. Hierauf wurde beim Vermischen Wärme angewandt, es trat sofort eine Zersetzung ein. Erst als das Gemenge in eine Kältemischung gebracht wurde, schieden sich nach längerer Zeit, während welcher fortdauernd geschüttelt wurde, Krystalle von rotgelber Farbe aus. Die quantitative Analyse ergab, daß sich das chlorchromsaure Magnesium gebildet hatte.

Zusammensetzung:¹

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $\text{MgCl}_2(\text{CrO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:$
1.8125	0.7886 g CrO_3	42.23	43.886
1.8125	0.0999 g Mg	5.52	5.241
1.8125	0.2772 g Cl	15.48	15.502
		H_2O 36.77	H_2O 35.371
		100.00	100.000

Infolge des günstigen Resultates wurden weitere Versuche angestellt. Statt des von PRAETORIUS angegebenen Gemisches von Magnesiumkarbonat und Salzsäure nahm man eine konzentrierte Magnesiumchloridlösung, dieselbe wurde mit fester Chromsäure und etwas Eisessig versetzt, letzteres zur Vermeidung von Chlorentwicklung. Nachdem das Gemisch in eine Kältemischung gebracht wurde, erhielt man das chlorchromsaure Magnesium, jedoch hatte das Salz, wie die Analyse ergab, statt 9 Moleküle Krystallwasser, nur 5 Moleküle Wasser



Es ist schwierig festzustellen, woher diese Wasserentziehung herrührt; nur Vermutungen lassen sich hierüber aussprechen.

Das Salz ist rot bis rotbraun, es giebt im Exsiccator über Schwefelsäure sein Krystallwasser ab und backt hierbei zu einer braunen Masse zusammen. Es ist sehr hykroskopisch und giebt auch bei öfterem Umkrystallisieren aus saurer Lösung keine gut ausgebildeten Krystalle.

¹ Das Chrom wurde auf die gewöhnliche Art als Chromoxyd, im Filtrat die Magnesia in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. — Das Chlor wurde in essigsaurer Lösung, nach der Reduktion mit Schwefelwasserstoff und nach dessen Verjagung, mit Silbernitrat gefällt.

Zusammensetzung:¹

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $\text{MgCl}_2(\text{CrO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0.49695	0.9950 g Cl	20.2	18.39
0.49695	0.0263 g Mg	5.9	6.22
0.49695	0.2535 g CrO_3	52.7	52.07
		$5\text{H}_2\text{O}$ 21.2	23.32
		100.0	100.00

Die Versuche, das Salz zu entwässern, werden bei der Beschreibung des amidochromsauren Doppelsalzes des Magnesiums näher angegeben.

Chlorchromsaures Zink.

Diese Verbindung wurde zuerst von PRAETORIUS dargestellt und zwar durch Zusammenbringen einer bestimmten Menge kohlensauren Zinks mit einer konzentrierten wässerigen Chromsäurelösung und der berechneten Menge Chromacichlorid. —

Als eine konzentrierte Zinkchloridlösung in einem Eisgemenge mit der berechneten Menge fester Chromsäure unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig versetzt wurde, schied sich ein Salz aus von schön gelbroter Färbung, welches auf porösen Thonplatten getrocknet wurde. Ein Umkrystallisieren des erhaltenen Salzes war unmöglich, weil sich die Lösung unter dem Exsiccator zersetzte. Es mußte also das direkt erhaltene Salz zur Analyse verwendet werden.

Eigenschaften: Das Zinkchlorochromat ist von gelbroter Farbe, kleinkrystallinisch. Bei Versuchen, dasselbe zwecks Gewinnung größerer Krystalle umzukrystallisieren, zersetzt es sich. Es löst sich in Wasser und Säuren leicht und ist sehr hygroskopisch. Versuche, das Zinkchlorochromat zu entwässern, schlugen fehl; über Schwefelsäure im Exsiccator zersetzte es sich unter Chlorentwicklung. Beim schwachen Erhitzen im Verbrennungsröhr trat ebenfalls Zersetzung ein. Auch im Vakuumexsiccator zersetzte es sich. Es schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur.

¹ In der Lösung, welche mit verdünnter Salpetersäure angesäuert wurde, wurde zunächst das Chlor als Silberchlorid gefällt und gewogen. In dem mit Salzsäure und Alkohol versetzten Filtrat schied sich beim Erhitzen Silber aus. Aus dem Filtrat hiervon fiel nach Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniak das Chrom als Chromoxyd aus und in dem Filtrate vom Chromoxyd wurde dann das Magnesium in üblicher Weise bestimmt.

Zusammensetzung:¹

angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $\text{ZnCl}_2(\text{CrO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
0.5755	0.0770 g Zn.	13.38	13.56
0.5755	0.2377 g CrO_3	43.30	41.77
0.5360	0.0767 g Cl	14.31	14.75
	$9\text{H}_2\text{O}$	29.01	29.92
		100.00	100.00

In ähnlicher Weise, wie oben das Magnesiumsalz hergestellt wurde, versuchte ich dann noch die entsprechenden Verbindungen mit Baryum und Strontium aus Metallchlorid und Chromsäurehydrid zu bereiten. Jedoch es ging mir wie seiner Zeit PELIGOT, der auch auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangen konnte; trotz der mannichfachsten Abänderungen der Versuchsbedingungen bildete sich die gesuchte Verbindung nicht. Einwirkung von Chromacychlorid auf Baryum- und Strontiumchlorid in wässriger Lösung hatte gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg; es scheint demnach, daß die Chlorochromate dieser beiden Basen nur auf dem von LAETORIUS zuletzt eingeschlagenen Wege, Einwirkung von Chromacychlorid auf Chromate in stark essig- und chromsäurehaltigem Lösungsmittel sich gewinnen lassen.

2. Amidochromate.

Amidochromsaures Kalium.

Dieses Salz wurde von HEINTZE dargestellt und untersucht. Es wurde auch diesmal nach der von HEINTZE angegebenen Methode dargestellt, doch wurden hierbei einige Verbesserungen angebracht. Nach vielen Versuchen wurde an Stelle der von HEINTZE angegebenen COULFSchen Flaschen kleine ERLLENMEYER-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel und seitwärts ebenfalls durch Schliffstöpsel verschließbaren oben als Aufnahmegefäße für das Chlorochromat benutzt. Durch einen seitlich an den Kolben befindlichen Tubus wurde sowohl der Reaktor als das Kaliumchlorochromat in einzelnen Portionen, je nach dem Fortgange des Prozesses, eingeführt, und es erwies sich diese Anordnung bequemer und zweckentsprechender als das Eintragen von oben her.

¹ Das Zink wurde als Zinkhydroxydkarbonat gefällt und als Zinkoxyd nach dem Glühen gewogen, im Filtrate wurde das Chrom nach der Reduktion mit schwefliger Säure in bekannter Weise bestimmt. Auch das Chlor wurde nach der Reduktion mit schwefliger Säure als Silberchlorid gefällt und gewogen.

Die Form der ERLENMEYER-Kolben gestattet eine vollständigere Gewinnung des erhaltenen Produktes, als dasselbe bei der cylindrischen WOLFSchen Flasche möglich war. Endlich war die das Ammoniakgas zuführende Röhre an ihrem unteren, im Kolben befindlichen Ende trichterförmig erweitert, um Verstopfungen vorzubeugen.

Der ganze Apparat besteht demnach aus einem zu erhitzenden Kolben mit 30%igem wässrigen Ammoniak, einer leeren, als Luftkühler dienenden WOLFSchen Flasche, zwei Türmen mit Kalk- und Natronstückchen zur Trocknung des Gases, einem System der vorher beschriebenen ERLENMEYER-Kolben und endlich einem Rückfluschkühler zur Kondensation des verdunsteten Äthers. Dieser Apparat wurde zur Darstellung aller Amidochromate benutzt.

Krystallographische Messung des Kaliumamidochromats.

Da das Salz bis jetzt krystallographisch noch nicht beschrieben ist, so gebe ich hier die Resultate der von Herrn Dr. FOCK freundlichst angestellten bezüglichen Untersuchung:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1:1.02832:1:1.7751.$$

$$\beta = 88^{\circ} 3'.$$

Beobachtet ferner:

$$c = \{001\}oP, p = \{111\} - P, r = \{\bar{1}01\} + P \infty \text{ und } o = \{\bar{1}11\} + P.$$

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis.

Von den Randflächen herrscht gewöhnlich die vordere Pyramide p vor und häufig ist dieselbe ganz allein vorhanden. Die hintere Pyramide o und das Hemidoma r treten dagegen nur untergeordnet auf. Die Randflächen sind meistens gerundet, so daß die Messungsergebnisse um 1—2° schwanken.

Beobachtet:	Berechnet:
$p:p = (111):(\bar{1}\bar{1}1) = 82^{\circ} 28'$	—
$p:c = (111):(001) = 66^{\circ} 50'$	—
$r:c = (\bar{1}01):(001) = 61^{\circ} 23'$	—
$o:c = (\bar{1}11):(001) = 69^{\circ} 8'$	$69^{\circ} 10'.$
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$ —	$84^{\circ} 9'.$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Amidochromsaures Ammonium.

Das Ammoniumamidochromat wurde, wie oben beschrieben, nach der HEINTZESchen Methode dargestellt. Nach längerem Ein-

en des Ammoniaks färbte sich das Chlorochromat rot und nach n Auslaugen mit Wasser und Eindampfen des Auszugs erhielt n die gesuchte Verbindung, die dann durch mehrmaliges Um- /stallisieren gereinigt wurde. Es blieb beim Ausziehen mit Wasser brauner, in Wasser unlöslicher Körper zurück, der später näher sprochen werden wird.

Eigenschaften: Das Salz hat eine gelbrote Färbung und löst h in Wasser leicht unter einem eigentümlichen knisternden Ge- isch. Aus konzentrierten Lösungen scheidet es sich in gut aus- bildeten Krystallen aus. Die krystallographische Untersuchung s Herrn Dr. Fock ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c=1.0310:1:1.8243.$$

$$\beta=85^{\circ} 43'.$$

Beobachtet ferner:

$$c=\{001\}oP, p=\{111\}-P, o=\{\bar{1}11\}+P,$$

$$s=\{101\}-P\infty \text{ und } b=\{010\}\infty P\infty.$$

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis $1\frac{1}{2}$ mm ck und $2\frac{1}{2}$ mm lang, bzw. breit. Von den Randflächen herrscht der Regel die vordere Hemipyramide vor, bisweilen erreicht aber ch die hintere Pyramide die gleiche Gröfse. Das Hemidoma β d die Symmetrieebene b treten nur ganz untergeordnet auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
$p:c=(111):(001)=$	$65^{\circ} 56'$	—
$o:c=(\bar{1}11):(001)=$	$69^{\circ} 48'$	—
$p:p=(111):(\bar{1}\bar{1}1)=$	$81^{\circ} 54'$	—
$s:c=(101):(001)=$	$57^{\circ} 21'$	$57^{\circ} 19'.$
$o:o=(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)=$	$84^{\circ} 39'$	$84^{\circ} 42'.$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch die Basis treten optische Axen nicht aus.

Zusammensetzung:¹

gew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für (NH ₄)(NH ₂)CrO ₃
1.4720	0.3599 g NH ₃	24.45	25.37
1.5070	1.1922 g CrO ₃	79.09	74.63
		103.54	100.00

¹ Die Substanz wurde mit Kalilauge destilliert, das Ammoniak in Salz- re absorbiert und in Platinammoniumchlorid übergeführt. Die Chromsäure stinnte man in einem anderen Teile der Substanz als Chromoxyd.

Amidochromsaures Lithium.

Das amidochromsaure Lithium wurde aus dem chlorchromsauren Salz gleichfalls nach der oben beschriebenen Methode erhalten. Auch hier fand ich beim Auslaugen der Reaktionsmasse ein braunes in Säuren und Alkalien lösliches Nebenprodukt.¹

Durch sehr häufiges Umkrystallisieren ließen sich diese hartnäckig dem Salze anhaftenden Verunreinigungen beseitigen.

Eigenschaften: Lithiumamidochromat ist von purpurroter Färbung, seine Krystalle lassen sich aus konzentrierter ammoniakalischer Lösung in sehr gut ausgebildeten Formen gewinnen. In Wasser und Säuren ist es leicht löslich, bei gelindem Erhitzen schmilzt es leicht. Seine krystallographische Untersuchung ergab nach Herrn Dr. Fock folgendes:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a:b:c=0.5578:1:0.5548$$

$$A=81^{\circ} 46'. \alpha=81^{\circ} 56'$$

$$B=91^{\circ} 57'. \beta=91^{\circ} 1/2'$$

$$C=83^{\circ} 17'. \gamma=83^{\circ} 29 1/2'.$$

Beobachtet wurde ferner:

$$b=\{010\} \infty \check{P} \infty,$$

$$c=\{001\} oP,$$

$$a=\{100\} \infty \check{P} \infty,$$

$$m=\{110\} \infty P',$$

$$q=\{011\} \check{P}' \infty,$$

$$l=\{0\bar{2}1\} 2\check{P}, \infty \text{ und}$$

$$t=\{0\bar{1}1\} \check{P}, \infty.$$

¹ Wie schon bei Beschreibung des Darstellungsverfahrens des Kaliumamidochromats angeführt, erhielt HEINTZE hierbei ein braunes, in Wasser und Äther unlösliches Pulver als Nebenprodukt. Dasselbe löste sich in Säuren und Alkalien mit grüner Farbe und lieferte bei verschiedenen Analysen kein bestimmtes Resultat. Als mutmaßliche Zusammensetzung desselben nimmt HEINTZE eine der Formel $Cr_2O_3H_2N$ nahekommende an. Ähnliche Zersetzungsprodukte erhielt ich bei der Darstellung der Amidochromate von Ammonium und Lithium. Ebenfalls von chokoladebrauner Farbe lösten sich diese Körper in Wasser nicht, gaben mit Kalilauge in der Hitze starke Ammoniakentwicklung und lieferten mit Säuren und Alkalien grüngefärbte Lösungen. Aber gerade wie HEINTZE gaben auch mir die Analysen dieser schon durch ihre äußeren Eigenschaften wenig Vertrauen auf Einheitlichkeit einflößenden Körper stets schwankende Resultate. Von Anführung der zahlreichen Analysen und Aufstellung einer Formel nehme ich deswegen Abstand; es möge genügen, hier anzuführen, daß diese Verbindungen stets neben Chromsäure und Ammoniak das betreffende Element Kalium oder Lithium enthalten, nicht aber, wie ich mich häufig überzeugen konnte, noch unzersetzte Chlorochromate.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 1 mm lang, 1 mm dick. Von den Flächen der Prismazone herrscht regelmässig das Brachypinakoid b vor, während das Makropinakoid a häufig nur untergeordnet erscheint. Die Endflächen c , q und l liegen meistens unter einander die gleiche Grösse und treten an allen Krystallen auf. Das linke Brachydoma t wird dagegen nur an einem einzigen Individuum in minimaler Ausdehnung beobachtet.

Beobachtet:	Berechnet:
$a:b = (100):(0\bar{1}0) = 83^\circ 17'$	—
$b:c = (0\bar{1}0):(001) = 81^\circ 46'$	—
$a:c = (100):(001) = 88^\circ 3'$	—
$b:m = (010):(110) = 65^\circ 48'$	—
$b:p = (010):(011) = 67^\circ 15'$	—
$c:m = (001):(110) = 87^\circ 45'$	$87^\circ 38'$
$q:a = (011):(\bar{1}00) = 88^\circ 20'$	$88^\circ 20'$
$q:m = (011):(110) =$ —	$80^\circ 1'$
$l:b = (0\bar{2}1):(010) = 38^\circ 16'$	$38^\circ 9'$
$l:a = (0\bar{2}1):(100) = 84^\circ 11'$	$84^\circ 6'$
$l:m = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0) = 72^\circ 0'$	$71^\circ 48'$
$t:b = (0\bar{1}1):(0\bar{1}0) = \text{ca. } 54\frac{1}{2}^\circ$	$54^\circ 40\frac{1}{2}'$
$t:a = (0\bar{1}1):(100) =$ —	$85^\circ 18\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b . Durch das Brachypinakoid b tritt eine optische Axe aus und zwar schiefbar um ca. 18° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Zusammensetzung:¹

gew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $\text{LiNH}_2\text{CrO}_3$
0.4965	0.4476 g CrO_3	82.08	82.49
0.4965	0.02055 g Li	4.12	5.06
0.4310	0.0574 g NH_3	13.32	12.45
		99.52	100.00

Amidochromsaures Magnesium — chlorchromsaures Magnesium.

Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, das reine Amidochromat des Magnesiums zu erhalten, weil die Darstellung des-

¹ Die Chromsäure wurde nach Zusatz von H_2SO_4 und Reduktion mit schwefliger Säure als Chromoxyd bestimmt und gewogen, im Filtrat hiervon Lithium als Li_2SO_4 nach dem Eindampfen und gelindem Glühen bestimmt. Einem weiteren Teile der Substanz wurde das Ammoniak nach Destillation mit Natronlauge als Platinsalmiak ermittelt.

selben durch den starken Wassergehalt des krystallisierten Chlorochromats mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Da bei Anwendung wasserhaltigen Salzes Zersetzung eintritt, wurde die Substanz in fein zerriebenem Zustand über Chlorcalcium und dann über konzentrierte Schwefelsäure gebracht, wobei, trotzdem die Verbindung ca. 6 Monate im Exsiccator, zuletzt im Vakuum verweilt hatte, nicht sämtliches Wasser entweicht. Während dieser Zeit hatte sich die Masse braun gefärbt und war zu einem Kuchen zusammengebacken, jedoch ohne daß Chlor, oder Chromacichloriddämpfe sich gebildet hätten.

Als mit diesem möglichst von Wasser befreitem Rückstand mehrmals der Versuch der Überführung in Amidochromat angestellt wurde, vollzog sich die Reaktion genau wie bei der Darstellung der anderen Amidochromate. Der nach Beendigung der Einwirkung von Ammoniak verbleibende, gelbgefärbte mit Wasser ausgelaugte und mehrmals umkrystallisierte Rückstand enthielt neben Ammoniak stets noch Chlor.

Ob hier eine Doppelverbindung von Magnesiumamidochromat mit Magnesiumchlorochromat vorliegt, ist, da die zahlreichen mit aus den verschiedensten Darstellungen stammenden Körpern ausgeführten Analysen stets schwankende Resultate ergaben, fraglich.

Das Zinkchlorochromat, das noch mehr Wasser als das Magnesiumsalz enthält und noch stärker hykroskopisch ist, zersetzte sich bei jedem Versuche, es zu trocknen, unter Chlorentwicklung. Beim Zusatz von Äther entstand hier sofort eine braune, schmierige Masse, die sich auch nach längerem Einleiten von Ammoniak nicht veränderte und im Exsiccator nicht wasserfrei erhalten liefs. Ebenso wenig gelang es nach anderen Methoden aus ihm krystallisierte Körper zu isolieren. Auf diesem Wege scheint es demnach unmöglich zu sein, zum amidochromsauren Zink zu gelangen.

Darstellung von Amidochromaten durch Wechselzersetzung.

Behufs direkter Überführung in das betreffende Amidochromat wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumamidochromat in der Kälte mit einer ebenfalls gesättigten Lösung des entsprechenden Metallacetats zusammen gebracht und das Gemisch im Exsiccator unter gleichzeitiger starker Abkühlung des Ganzen der Verdunstung überlassen.

Bei den Acetaten von Magnesium, Zink und Mangan fiel aus : Lösung unverändertes amidochromsaures Kalium aus, was trotz r verschiedensten Wiederholungen, teilweise unter etwas abänderten Versuchsbedingungen sich stets von neuem bildete. Bei eiacetat bildete sich sofort ein gelbes Bleichromat und ebenso entanden aus den Acetaten von Baryum, Strontium und Calcium die tsprechenden Chromate. Nur beim Kupfersalz schieden sich selbst ch längerem Stehen keine Krystalle aus.

Das Quecksilber bot bei seiner bekannten Neigung zur Bildung mplizierterer ammoniakalischer Verbindungen mehr Aussicht auf ewinnung des entsprechenden amidochromsauren Salzes. In der at entstand beim Zusammenbringen der kalten konzentrierten, it Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumamidochromat und uecksilberacetat sofort ein rotgelber Niederschlag, der, auf porösen onplatten getrocknet, sich als ammoniakhaltig erwies.

Derselbe ist jedoch nicht das normale amidochromsaure Salz, thält vielmehr einen Überschufs von Quecksilber, ist also als sische Verbindung anzusehen.¹ Bei verschiedenen Darstellungen chselte der Quecksilbergehalt in nicht zu weiten Grenzen. Ich be nachstehend eine Analyse, die als Mittel der zahlreich anstellten bezüglichlichen Untersuchungen dienen kann, und die auf die ormel $\text{Hg}_3(\text{CrO}_3)_2\text{NH}_3$, welcher allerdings nach obigen Ausführungen r ein bedingter Wert zukommen kann, hindeutet.

Zusammensetzung:²

gew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $\text{Hg}_3(\text{CrO}_3)_2\text{NH}_3$
2.0830	1.3987 g Hg	73.42	73.44
2.0830	0.5044 g CrO_3	24.22	24.60
1.4365	0.0245 g NH_3	1.71	1.96
		99.35	100.00

Es fand sich dann gelegentlich einiger weiterer Versuche, daß amidochromsauren Salze, insbesondere das Kaliumamidochromat,

¹ Dieses Verhalten scheint nicht auffällig bei der stets hervortretenden igung des Quecksilbers solche basische Verbindungen zu bilden.

² Das Quecksilber wurde als Quecksilbersulfid gefällt und gewogen. Im trate wurde auf die gewöhnliche Weise Chrom als Chromoxyd bestimmt. einer anderen Menge erfolgte die Bestimmung des Ammoniaks als Platin- niak.

mit Magnesiumsulfat Doppelsalze bilden, welche sich durch sehr gut ausgebildete Krystalle vorteilhaft auszeichnen. Eines dieser Salze, das Doppelsalz von Kaliumamidochromat mit Magnesiumsulfat, wurde von mir in grosser Menge dargestellt. Dasselbe war von hellgelber Farbe, leicht löslich, und, wie bereits erwähnt, von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Von der Darstellung und genauen Untersuchung weiterer entsprechender Doppelverbindungen war ich vorläufig genötigt, Abstand zu nehmen.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1894.

Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten einiger Säuren.

Von

M. CAREY LEA.¹

Die im folgenden zur Messung von Affinitäten benutzte Methode ruht auf dem Grundsatz, daß die Affinität jeder Säure der Menge Base proportional ist, welche sie bei Gegenwart der starken Säure, die man als Vergleichungsnorm für die Säuren auswählt, festzuhalten vermag. Die Normalsäure wählte man dabei stets genau in der gleichen Verdünnung an.

Dies sei an einem Beispiel verdeutlicht: Die Norm sei Schwefelsäure, und ihre An- oder Abwesenheit in freiem Zustande wird durch Herapathitreaktion² nachgewiesen.

Zur Einfachheit wollen wir annehmen, daß die angewandte Menge ein Gramm-Molekül bei einem bestimmten Verdünnungsgrade

Wie ersichtlich, würde sie dann zwei Gramm-Moleküle Natriumhydroxyd genau sättigen. Gesetzt nun, wir fänden von einer gegebenen Säure, daß eine, drei Gramm-Molekülen Natriumhydroxyd entsprechende Menge ihres Natriumsalzes die Reaktion eines Gramm-Moleküles freier Schwefelsäure genau aufhebt; ferner ergäbe sich eine andere Säure, daß eine vier Gramm-Molekülen Natriumhydroxyd entsprechende Menge ihres Natriumsalzes zur Aufhebung der Schwefelsäurereaktion erforderlich ist; dann wäre die Affinität der zweiten Säure genau zweimal so groß wie die der ersten. Bei dem Punkte, wo die freie Schwefelsäurereaktion aufgehoben wurde, hielt die zweite untersuchte Säure zweimal so viel Natrium fest als die erste, und zwar völlig unabhängig von der etwaigen Basizität.

In der ganzen im folgenden beschriebenen Bestimmungsreihe wurde die Schwefelsäure stets in der gleichen Verdünnung angewandt, da die Resultate sonst nicht scharf vergleichbar wären. Nach Herstellung einer Normalsäure durch Titration mit reinem Natriumcarbonat verdünnte man dieselbe auf $\frac{1}{8}$ normal; 50—100 ccm davon erwiesen sich als zum Versuch passend. Das zu unter-

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

² Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 441.

suchende Salz wurde fein gepulvert und bei 100° oder, wenn zulässig, bei höherer Temperatur völlig getrocknet. Dann brachte man es in ein Wägegglas, liess im Exsiccator erkalten und liess es in demselben, mit Ausnahme von wenigen Augenblicken. Infolge der Anwendung des trockenen Salzes blieb die Verdünnung der Säure konstant. Schien der Ausbleibungspunkt der Reaktion erreicht, so wurden wenigstens vier Endbestimmungen ausgeführt; es bedarf grosser Sorgfalt, den genauen Punkt des Verschwindens der Reaktion festzustellen. Die gefundene Salzmenge wird nun auf die einem Gramm-Molekül Schwefelsäure entsprechende Zahl reduziert. Diese wird dann durch das eigene Molekulargewicht dividiert, wodurch man die Anzahl der Salzmoeküle erhält, welche zur Aufhebung der Reaktion für ein Molekül Schwefelsäure erforderlich ist. Um eine Vergleichung von Säuren verschiedener Basizität zu ermöglichen, müssen die so erhaltenen Zahlen nochmals modifiziert werden, um der Basizität der angewandten Säure zu entsprechen. Bei zweibasischen Säuren ist keine Änderung nötig; bei einbasischen müssen die erhaltenen Zahlen durch 2 dividiert, bei dreibasischen mit $\frac{3}{2}$, multipliziert werden u. s. w. Endlich wird, da die der Säure eigentümliche Menge der Überschuss ist, welcher über die einem Molekül Schwefelsäure entsprechende Menge hinaus gefunden wurde, von der erhaltenen Menge eine Einheit abgezogen, und der so gefundene Rest stellt die verhältnismässige Affinität der Säure dar und sei als ihr Index bezeichnet.

Es lässt sich dies durch ein oder zwei Beispiele deutlicher machen:

Bei Salzsäure waren nach dem Mittel vieler Bestimmungen 29.37 Gramm-Moleküle Chlornatrium erforderlich, um die Reaktion von einem Gramm-Molekül Schwefelsäure aufzuheben. Bei diesem Punkte enthielt die Lösung notwendigerweise $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + 27.37\text{NaCl}$; das lässt sich unfraglich dadurch beweisen, dass die Lösung von da an auch keine Spur der Reaktion auf freie Schwefelsäure mehr liefert. Die Menge von 27.37 Gramm-Molekülen Chlornatrium ist das Verhältnis von unzersetztem Chlornatrium, das in der Lösung enthalten sein muss, damit die Schwefelsäure vollständig in Natriumsulfat verwandelt werde und als solches in der Lösung in einem Gleichgewichtszustand enthalten sei.

Diese Zahl 27.37 stellt demnach die Stärke der Affinität von Salzsäure gegen Natrium dar. Um jedoch Säuren verschiedener Basizität zu vergleichen, ist es empfehlenswert, alle auf zweibasische

Schwefelsäure zu beziehen, und deshalb muß die oben gefundene Zahl durch 2 dividiert werden. Demgemäß wird der Index der Affinität für Salzsäure im Vergleich mit denjenigen anderer, in gleicher Weise bestimmter Säuren = 13.68 zu setzen sein.

Als ähnliches Beispiel sei das Verhalten der Pyrophosphorsäure aufgeführt: Für die zur Aufhebung der freien Schwefelsäurereaktion in einem Gramm-Molekül Schwefelsäure gefundene Menge wurde der Mittelwert 0.963 Gramm-Moleküle Natriumpyrophosphat gefunden. Bei diesem Punkte enthält die Flüssigkeit



im Gleichgewichtszustand. Demgemäß stellt die Zahl 0.463 die verhältnismäßige Affinität der Pyrophosphorsäure dar, nur daß darauf Rücksicht zu nehmen ist, daß die bei dieser vierbasischen Säure gefundene Zahl mit 2 multipliziert werden muß, um sie mit zweibasischen Säuren in Vergleichung zu bringen. Demnach ist der „Index“ für Pyrophosphorsäure = 0.926. Da diese Säure vierbasisch ist, so enthält ein halbes Molekül die Natriummenge, die zur Sättigung eines Moleküls Schwefelsäure erforderlich ist, und demgemäß wird nur ein halbes Molekül Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt.

Mit anderen Worten: durch den Versuch wurde gefunden, daß die Menge Natriumpyrophosphat, die zur Aufhebung der Reaktion auf freie Schwefelsäure erforderlich ist, für 1000 Moleküle der letzteren Säure 963 Moleküle beträgt; von diesen werden, wie oben angeführt, 500 Moleküle Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt, und es bleiben 463 Moleküle an unzersetztem Pyrophosphat übrig. Diese Zahl 463, wegen der Basizität der Säure mit 2 multipliziert und durch 1000 dividiert, um sie auf ein Molekül Schwefelsäure zu beziehen, liefert als Index für Pyrophosphorsäure 0.926.

Der Gleichgewichtszustand wird stets durch den Grad der Konzentration bedingt. Fügt man zu irgend einer Schwefelsäurelösung ein Salz in gerade genügender Menge hinzu, um die Schwefelsäurereaktion aufzuheben, so ist nur der Zusatz von etwas Wasser nötig, um das Gleichgewicht auf einmal zu ändern; eine gewisse Menge des hinzugefügten Salzes wird zurückgebildet und die Schwefelsäurereaktion tritt von neuem auf. Demgemäß ist es, um wirklich vergleichbare Resultate zu erhalten, nötig, die Schwefelsäure stets in genau der gleichen Verdünnung anzuwenden und ihr das trockene Salz hinzuzufügen.

Die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser ist ein höchst

wichtiger Faktor bei allen derartigen Bestimmungen. MENDELEJEFF¹ äußert thatsächlich die Meinung, daß die meisten der zu diesem Zwecke bestimmten Affinitäten aus Mangel an hinreichender Genauigkeit in dieser Hinsicht wertlos sind.

Zur Veranschaulichung der bedeutenden Vorsicht, welche erforderlich ist, mögen die folgenden Reaktionen erwähnt werden.

Fügt man 4 ccm Normalschwefelsäure zu 40 ccm einer Normallösung von Natriumnitrat hinzu, so läßt sich in der Flüssigkeit nicht eine Spur von freier Schwefelsäure nachweisen. Infolge des großen Überschusses an Natriumsalz ist die Schwefelsäure vollständig durch Natrium gebunden, zugleich natürlich unter Freiwerden einer entsprechenden Menge Salpetersäure.

Wendet man indes anstatt 4 ccm Normalschwefelsäure 40 ccm $\frac{1}{10}$ Säure an, so wird, obwohl die Mengen an Säure und an Salz genau die gleichen sind, der Gleichgewichtszustand vollkommen verändert. Die größere vorhandene Menge an Wasser gleicht infolge seiner Affinität zu Schwefelsäure in gewissem Grade die Affinität des Natriums aus. Es ist freie Schwefelsäure in der Lösung vorhanden und läßt sich durch die Herapathitreaktion aufs deutlichste nachweisen.

Diese Abweichung läßt sich noch schärfer in folgender Weise verdeutlichen.

Von einer Mischung von 4 ccm Normalschwefelsäure und 40 ccm Normalnatriumnitratlösung lasse man je einen Tropfen in zwei kleine Porzellengefäße, die zuvor schwach erwärmt wurden, einfließen. Darauf bringe man in das eine der Gefäße einen einzigen Tropfen destilliertes Wasser und stelle dann die Herapathitprobe an beiden Proben an. In wenigen Minuten wird die eine, welche den Wassertropfen enthält, deutliche Krystalle von Herapathit zeigen, während in der anderen keine Spur dieser Reaktion eintritt. Auf diese Weise wird die Wirkung der Verdünnung auf die Änderung des Gleichgewichts in der Lösung einer Base mit verschiedenen Säuren für das Auge durch eine chemische Reaktion sichtbar gemacht. Es war das bisher eine Schlussfolgerung aus physikalischen Änderungen, welche große Genauigkeit in der Messung erfordern. Man erhielt Resultate von ganz genau dem gleichen Charakter, wenn man das Natriumnitrat durch Bromkalium ersetzte, und es herrscht kein Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit.

¹ *Prinzipien d. Chem.*, englische Ausgabe, 1, 377 (Note).

Wie sich erwies, ist die Anwendbarkeit dieser Methode bedeutend einzuschränken infolge der Tendenz mancher Säuren, in freiem Zustande das Herapathitreagens zu zersetzen. Aus diesem Grunde konnten die Affinitäten von Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor-, Jod- und Salpetersäure nicht genau gemessen werden, obwohl zahlreiche Versuche, bisweilen 30 oder 40 und mehr, angestellt wurden. Indes sind diese Versuche nicht völlig ohne Resultat geblieben; sie zeigen, daß Chlorsäure von allen bekannten Säuren die stärkste Affinität zu Basen besitzt. Es liefs sich von vornherein erwarten, daß eine hoch oxydierte Säure des Chlors eine stärkere Affinität als Chlorwasserstoff besitzen würde. Ferner ergab sich, daß die verhältnismässige Affinität der Salpetersäure bisher etwas zu hoch angenommen wurde; setzt man die der Salzsäure = 100, so übersteigt die der Salpetersäure schwerlich 75.

Die schwächeren Säuren, welche gröfstenteils ohne Einwirkung auf die Reaktionsflüssigkeit sind, liefern befriedigende Resultate. Von ausnehmen muß man jedoch Oxal- und Weinsäure, da die letztere Säure saure Salze von geringer Löslichkeit zu bilden neigt ist; dieselben fallen aus, wodurch sich die Versuchsergebnisse ändern.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate verzeichnet.

Salzsäure	29.37	13.68	100
Phosphorsäure	1.21	0.21	1.54
Essigsäure	2.28	0.14	1.02
Carbonensäure	1.02	0.53	3.87
Orthophosphorsäure	0.963	0.926	6.77
Hydrofluorsäure	1.2	0.2	1.46

Die erste Spalte dieser Tabelle giebt ohne Rücksicht auf die Molekularität der Säure die absolute Molekülzahl des Natriumsalzes an, welches man hinzufügen muß, damit ein Molekül Schwefelsäure vollständig mit Base gesättigt wird, daß eine Reaktion auf freie Schwefelsäure nicht mehr eintritt.

In der zweiten Spalte sind diese Zahlen in der Weise modifiziert, daß sie gerade die verhältnismässige Affinität der Säure darstellen. Bei einbasischen Säuren ist die Molekülzahl durch 2 dividiert, bei vierbasischen mit 2 multipliziert; bei einer dreibasischen Säure ist sie mit $\frac{3}{2}$ multipliziert, während nur zweibasische Säuren unverändert blieben. Danach ist eine Einheit subtrahiert, da es

stets der Überschuss des Salzes ist, der zugegen sein muß, um die Schwefelsäure mit Base zu sättigen, welcher den Maßstab für die Affinität der Säure liefert. Ohne Anwendung dieser Korrektion würde das ganze Resultat unbrauchbar sein.

Die dritte Spalte giebt die Zahlen auf Salzsäure = 100 bezogen an.

Anstatt Schwefelsäure mit Salzen verschiedener Säuren zu versetzen, können wir auch wechselnde Säuren zu einem Salze hinzufügen, das von der Schwefelsäureeinheit mit einer starken Base gebildet wird, z. B. zu Natriumsulfat.

Man weiß, daß Schwefelsäure eine schwächere Säure ist als Salzsäure, jedoch haben wir soeben gesehen, daß sie einem Chloride eine bestimmte Menge Base zu entziehen vermag; daß ferner bei Gegenwart von Chlorid in genügendem Überschuss Schwefelsäure genug Base aufnehmen kann, um sich selbst völlig damit zu sättigen. Die allgemeine Thatsache, daß eine bestimmte Säuremenge aus einem Salz durch eine andere Säure, auch wenn diese weit schwächer als die erstere ist, ausgetrieben werden kann, ist durch die Untersuchungen von THOMSEN und von OSTWALD gezeigt. Fügen wir demgemäß beispielsweise Essigsäure zu einer Lösung von Natriumsulfat, so wird eine deutlich wahrnehmbare Sulfatmenge zersetzt und in Acetat verwandelt. Es entsteht ein Gleichgewichtszustand, in welchem die Flüssigkeit beide Säuren in freiem Zustande und beide Salze enthält. Die Gegenwart freier Säure läßt die gebundene Säure in ihrer Verbindung bestehen, was wir noch nicht zu erklären vermögen. Das Natriumacetat existiert lediglich, wenn freie Essigsäure vorhanden ist.

Die Existenz dieses Gleichgewichtszustandes wurde zuerst von THOMSEN nachgewiesen, welcher ihn aus den beim Mischen der Lösungen auftretenden thermochemischen Änderungen ableitete. OSTWALD kam durch genaue Bestimmungen der Volumänderungen und infolgedessen des spezifischen Gewichtes, welches nach dem Mischen der Lösungen resultierte, und auf anderen Wegen zu ähnlichen Schlüssen.

In beiden Fällen kam man zu den Schlussfolgerungen durch logische Auslegungen der beobachteten Erscheinungen. Vermittels der Herapathitreaktion jedoch läßt sich die Austreibung von Schwefelsäure durch eine sehr viel schwächere Säure sofort dem Auge sichtbar machen. Fügen wir somit zur Natriumsulfatlösung Essigsäure,

bringen zwei oder drei Tropfen des Gemenges in eine warme Porzellanschale und setzen etwas Reaktionsflüssigkeit hinzu, so zeigen sich nach wenigen Minuten in großer Anzahl kleine schwarze Rosetten von auskrystallisiertem Herapathit. Natriumsulfatlösung, welche keine Essigsäure enthält, giebt bei der Herapathitprobe diese Reaktion nicht, sondern trocknet zu einem blafsgelben Rückstand ein.

Verschiedene Säuren weichen bedeutend in ihrem Vermögen, Schwefelsäure und Natrium zu trennen, von einander ab. Folgende Säuren liefern nach Zusatz zu Natriumsulfat mit der Herapathitprobe die hier verzeichneten Resultate:

Apfelsäure giebt eine reichliche Krystallausscheidung.

Bernsteinsäure wirkt ähnlich.

Milchsäure liefert die Reaktion nur mäßig.

Schleimsäure verhält sich fast ganz so wie Milchsäure.

Vanadinsäure liefert Spuren.

Arsensäure giebt eine reichliche Krystallausscheidung.

Hippursäure bewirkt deutliche Spuren.

Salicylsäure erzeugt deutliche Krystallausscheidung.

Die stärkeren organischen Säuren, Wein-, Oxal- und Citronensäure, scheiden bei Einwirkung auf Natriumsulfat nach dieser Reaktion naturgemäfs Schwefelsäure unter reichlicher Krystallausscheidung von Herapathit aus. Saures Oxalat wirkt wie die freie Säure. Fügt man demnach eine Lösung von Kalium-Di- oder Tetroxalat zu einer Natriumsulfatlösung hinzu, so wird Schwefelsäure ebenso wie durch freie Oxalsäure in Freiheit gesetzt.

Somit hat sich gezeigt, dafs äufserst schwache Säuren, wie Hippur- und Salicylsäure, imstande sind, sogar einer so starken Säure wie der Schwefelsäure eine gewisse Menge Base zu entziehen, wobei nachweisbare Mengen von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Kohlensäure ist noch schwächer als die oben erwähnten. OSTWALD fand bei Bestimmung der relativen Affinitäten von Säuren durch den Grad der Zersetzung von Acetamid und durch die Inversion von Rohrzucker keine merkbare Einwirkung durch Kohlensäure. Deshalb erschien es interessant, zu erproben, ob durch Einwirkung dieser Säure eine merkliche Zersetzung von Natriumsulfat auftreten würde.

Lange Zeit wurde vollkommen reines Kohlendioxyd durch eine Natriumsulfatlösung geleitet, ohne dafs nachweisbare Spuren von freier Schwefelsäure auftraten. Dieses Ergebnis war zu erwarten, und dieser Versuch bildete nur einen Vorversuch zur Einwirkung von Kohlensäure unter Druck.

Zu diesem Zwecke wurde Natriumsulfat zugleich mit der Probenflüssigkeit in den einen Schenkel eines gebogenen Rohres gebracht, während man in den anderen Schenkel Natriumbikarbonat füllte; dann wurde das Rohr zugeschmolzen und das Bikarbonat allmählich mehr und mehr erhitzt. Bei einem zweiten Versuch wurde der Druck so hoch gesteigert, daß das starke Glasrohr zum Schlusse mit Heftigkeit zerschmettert ward. Der Schenkel mit der Probenflüssigkeit und dem Sulfat war in einer Klammer geschützt und blieb unverletzt. Die Flüssigkeit war der Einwirkung von Kohlendioxyd bei hohem Druck ausgesetzt gewesen — doch lieferte sie keine Anzeichen auch für eine nur spurenweise Abscheidung von Schwefelsäure. Hervorzuheben ist, daß diese Probe entscheidender ist, als wenn man lediglich eine Natriumsulfatlösung angewandt und diese nachher mit der Probenflüssigkeit geprüft hätte, denn im letzteren Falle hätte beim Nachlassen des Druckes die Reaktion sich leicht umkehren können unter Wiederbindung von Schwefelsäure, sofern etwa diese in Freiheit gesetzt war. Doch bei Gegenwart der Probenflüssigkeit während des Druckes konnte diese Umkehrung nicht stattfinden.

Demgemäß setzt Kohlendioxyd auch unter Druck keine Spur Schwefelsäure aus Natriumsulfat in Freiheit.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Reaktionen zeigen:

1) daß, wenn man freie Schwefelsäure mit der genügenden Menge eines Salzes versetzt, damit sich alle Schwefelsäure mit der Base des Salzes sättigt, es mit Hilfe der Herapathitprobe möglich ist, den genauen Punkt dieser Sättigung zu ermitteln. Bei diesem Punkte wird notwendigerweise so viel der zuerst mit der Base verbundenen Säure nunmehr frei in Lösung sein, als einem Molekül einer zweibasischen Säure entspricht, d. h. zwei Moleküle einer einbasischen, ein halbes einer vierbasischen Säure etc. Daraus können wir die genaue Natur des entstehenden Gleichgewichtszustandes ableiten:

2) daß eine so gewonnene Reihe von Gleichgewichtszuständen mit verschiedenen Salzen uns in den Stand setzt, die verhältnismäßige Stärke der Affinität der in diesen Salzen enthaltenen Säuren zu bestimmen;

3) daß die schon auf anderen Wegen bewiesene Thatsache, daß selbst geringe Quantitäten schwacher Säuren nach dem Zusatz zu Sulfaten eine gewisse Schwefelsäuremenge in Freiheit setzen, durch das hier angeführte Mittel sich zum ersten Male durch eine charakteristische chemische Reaktion dem Auge sichtbar machen läßt.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1894.

Über die künstliche Darstellung von Haematit.

Von

HENRYK ARCTOWSKI.¹

Wiederholt konnte ich beobachten, daß ein starker Strom von Chlorammoniumdämpfen, welcher über ein Stück stark verrostetes und zur schwachen Rotglut erhitztes Eisen strich, diesen Überzug in Eisenoxyd zum Krystallisieren brachte. Diese Bildungsweise in Eisenglanz scheint mir in doppelter Hinsicht von Interesse zu sein.

Zunächst ist dieses eine Modifikation des Verfahrens von HENRI ANTE CLAIRE DEVILLE², welches darin besteht, daß man in eine sauerstoffreiche Atmosphäre, in welcher man Eisenoxyd bis zur lebhaften Rotglut erhitzt, Spuren von Salzsäure einführt; denn in Wirklichkeit ist es auch in diesem Falle Salzsäure, die hier durch Dissoziation von Salmiak entsteht, welche das mineralisierende Agens ist. Sie reagiert mit dem Eisenoxyd, es bildet sich Eisenchlorid und Wasser, und dieser Wasserdampf, welcher in statu nascendi auf das Chlorid wirkt³, fällt Eisenoxyd, welches sich dank dieser Umwandlung in krystallinischen Zustande abscheidet.

Andererseits aber ist es in geologischer Hinsicht interessant, zu beobachten, daß die Gase der Fumarollen in vulkanischen Gegenden immer eine gewisse Menge Chlorammonium enthalten, und es ist zu bemerken, daß die Spalten, durch welche diese Salmiakdämpfe dringen, im allgemeinen, wenn auch nicht immer, mit tafelförmigem Eisenglanz- und Haematitkrystallen bekleidet sind.

Hiernach ist es mir wahrscheinlich, daß auch das Chlorammonium seinerseits zur Bildung dieser Krystalle beiträgt.

Neben den vielen anderen⁴ Bedingungen, bei welchen das Eisenoxyd in krystallinischem Zustande erhalten werden kann, erscheint mir auch diese Bildungsweise für das in der Natur vorkommende

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers ins Deutsche übertragen von BAUMGÄRTEL, München.

² Compt. Rend. (1861) 52, 1264.

³ GAY-LUSSAC, *Ann. Chim. Phys.* (1823) 22, 415.

⁴ G. FUCHS, *Die künstlich dargestellten Mineralien*. FOUQUÉ ET MICHEL LÉVY *Synthèse des Minéraux et des roches*. L. BOURGEOIS — *Reproduction artificielle des Minéraux*.

Eisenoxyd wahrscheinlich. Je nach den speziellen Bedingungen konnte der Eisenglanz auf diese oder andere Weise entstanden sein.

Um besseren Aufschluß über die krystallisierende Wirkung der Salmiakdämpfe zu erhalten, machte ich einige Versuche bei verschiedenen Temperaturen und ersetzte das Eisenoxyd auch durch andere Oxyde.¹

Das Oxyd wurde in einem Schiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht, welches an einem Ende zugeschmolzen, am anderen mit einem Stopfen geschlossen war, seitlich befand sich eine Öffnung, welche zum Ableiten der Dämpfe diente; in das zugeschmolzene Ende brachte ich Chlorammonium und erhitzte das Rohr in einem kleinen Verbrennungsofen, während der das Schiffchen enthaltende Teil des Rohres sich in einem bis zur erwünschten Temperatur erhitzten Luftbad befand.

Beim Überleiten der Chlorammoniumdämpfe über das auf ca. 350° erhitzte Fe_2O_3 absorbiert letzteres rasch das Salz, bläht sich auf, schmilzt, und die so gebildete schwarze Masse beginnt zu sieden, während die durchstreichenden Dämpfe sich als gelber Niederschlag kondensieren, weil sie Eisenchlorid mit sich reissen.

Die erkaltete Masse hat ein glasiges Aussehen, sie ist schwarz mit rotem Reflex, zieht die Feuchtigkeit der Luft an und ist ohne Rückstand in Wasser löslich; es ist dies ein Doppelsalz von NH_4Cl und Fe_2Cl_6 von wechselnder Zusammensetzung. Bei einer höheren Temperatur wird Salmiak ebenfalls absorbiert, aber die Masse schmilzt nicht mehr und ist nicht mehr ganz wasserlöslich; sie hinterläßt eine merkliche Menge amorph gebliebenen Oxydes.

Ein anderer unterhalb 600° ausgeführter Versuch zeigte mir eine höchst interessante Erscheinung. Nach Verlauf von einigen Minuten beginnen kleine Krystalle sich zu bilden; beleuchtet man dieselben und läßt sie glitzern, so kann man ihre Bildung verfolgen. Dann nimmt das Oxyd etwas an Volumen zu, das Ammoniumchlorid wird absorbiert: es ist dieses eine mechanische, trockene Absorption, ohne daß die Substanz schmilzt, das Salz setzt sich einfach an den Oxydkörnern fest und der ganze Inhalt des Schiffchens wird weiß, es ist dies eine besondere Art Absorptionerscheinung.² Nach dem Erkalten zeigte eine mikroskopische Untersuchung, daß nur ein Teil des Oxydes krystallisiert war; das Ganze war durchsetzt mit gelben

¹ Die erhaltenen Produkte erfordern eine besondere Untersuchung.

² Siehe OSTWALD, *Allgem. Chemie* 1, 1085.

und weissen, krystallinischen Fragmenten und unveränderten Colco-arkörnern.

Endlich, gegen 700° , krystallisiert das Eisenoxyd in den wahrheinlich vollkommen dissoziierten Chlorammondämpfen.

Die also erhaltenen Krystalle zeigen, obgleich sie sehr klein sind, sehr schön die Formen des Haematits. Man konnte das Grundhomboëder p mit dem charakteristischen Winkel von 86° beobachten und dann auch kompliziertere Krystalle, aus dem Rhomboëder p gebildet und durch die Basis a^1 und die Flächen des Calenoeders e_3 modifiziert. Ihre Form ist diejenige der Haematitkrystalle von der Insel Elba, und wie es oft bei diesen der Fall ist, glänzen ihre Flächen lebhaft.²

Zugleich möchte ich noch bemerken, dass der Salmiak, welcher sich sehr langsam auf der noch sehr warmen Wand des Glasrohres aus der überhitzten Salmiakatmosphäre niederschlägt, in schönen, einzelnen, nicht modifizierten Würfeln krystallisiert.³

¹ Siehe OSTWALD, *Allgem. Chemie*, 1, 1085.

² Diese krystallographischen Angaben verdanke ich Herrn A. COLLON.

³ Im Museum d'Histoire Naturelle in Paris befinden sich einige Exemplare natürlichen Salmiaks, die besonders in Gestalt und Gruppierung diesen Abscheidungen gleichen.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 28. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1894.

Doppelbromüre von Palladium.

Von

EDGAR F. SMITH und DANIEL L. WALLACE.

BONSDORFF¹ war einer der ersten Chemiker, welche die Darstellung von Doppelhaloidsalzen des Palladiums mit anderen Metallen versuchten. Außer der einfachen Erwähnung der Thatsache, daß er Palladiumbromid durch die Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure auf das Metall erhielt; ferner, daß die auf diese Weise erhaltene Verbindung sich, allem Anschein nach, „mit den Bromiden elektropositiver Metalle“ verband, und daß er Doppelsalze derselben mit den Chloriden von Kalium, Baryum, Magnesium und Zink darstellte, haben wir keine weiteren Berichte über obigen Gegenstand auffinden können. Es scheint, als ob BONSDORFF keine der von ihm dargestellten Doppelhaloide analysiert hätte. Da wir wünschten, ein Salz, oder Salze von Palladium zu finden, welche für die Bestimmung des Atomgewichts von Palladium geeignet wären, aber zu diesem Zweck noch nicht angewandt wurden, so stellten wir verschiedene Doppelbromide dieses Metalles dar, in der Hoffnung, eine oder vielleicht mehrere Verbindungen unter ihnen zu finden, welche für diesen Zweck brauchbar wären.

Sehr reines metallisches Palladium wurde daher in einem Gemisch von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure aufgelöst, der Rückstand mit Bromwasserstoffsäure befeuchtet und auf dem Wasserbad wiederholt zur Trockne eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene, rotbraune Palladiumbromid war in bromwasserstoffhaltigem Wasser leicht löslich.

Gewogene Quantitäten dieses trockenen Bromids wurden mit äquivalenten Mengen der metallischen Bromide in bromwasserstoffhaltigem Wasser aufgelöst. Beim Abdampfen der Lösung wurden krystallinische Rückstände erhalten, welche stets in Wasser aufgelöst und umkrystallisiert wurden.

Kalium-Palladium-Bromür.



Dieses Salz schied sich aus wässriger Lösung in glänzenden rötlichbraunen Nadeln ab. Es ist wasserfrei, sehr beständig und

¹ *Pogg. Ann.* [1] N. F. 19, 347.

ändert sich nicht an der Luft. Bei der Analyse bedienten wir uns zur Bestimmung des Palladiums der von FRENKEL¹ angegebenen Methode. Beim Einhalten dieser Vorschriften kann das Brom palladiumfrei mittelst salpetersauren Silbers niedergeschlagen werden.

Analyse. — 0.4930 g trockenen Materials gab 0.1045 g metallisches Palladium, gleich 21.19 % Pd und 0.7428 g Bromsilber, gleich 63.79 % Br, während Theorie 21.12 % Pd und 63.50 % Br für K_2PdBr_4 verlangt.

Eine zweite Portion der Substanz, welche 0.2613 g wog, wurde im Wasserstrom gelinde erhitzt und der Rückstand nach dem Abkühlen mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Verdampfen dieser wässerigen Lösung zur Trockne wurden 0.1251 g Bromkalium erhalten. Dieser Betrag ist gleich 15.58 %, während die Theorie für dieses Doppelsalz 15.45 % Bromkalium fordert.

In der Hoffnung, durch Hinzugabe von Brom zu der wässerigen Lösung des obigen Salzes und Digerieren derselben mit diesem Reagens bei einer 70° nicht überschreitenden Temperatur möglicherweise ein Salz von der Formel K_2PdBr_6 zu erhalten, führten verschiedene Versuche dieser Art aus. Das Resultat entsprach nicht unseren Erwartungen, da das Produkt in der That

ein Salz von einfacherer Zusammensetzung — K_2PdBr_4 mit zwei Molekülen Krystallwasser — $K_2PdBr_4 + 2H_2O$ war. Es schied sich langen, dunkelbraunen, glänzenden Nadeln ab, welche an der Luft rasch ihren Glanz verlieren, undurchsichtig werden und eine gelbbraune Farbe annehmen. Infolge der rapiden Krystallwassergabe kommen die analytischen Resultate den theoretischen Erfordernissen nicht so nahe, als sich wohl erwarten liesse.

Analyse. — 0.3235 g Substanz gaben 0.0660 g oder 20.37 % metallisches Palladium, ferner 0.4565 g Bromsilber, gleich 60.00 % Brom und 0.0201 g Wasser, gleich 6.21 %. Die Formel $K_2PdBr_4 + 2H_2O$ verlangt 19.71 % Pd, 60.00 % Br und 6.65 % H_2O .

Ammonium-Palladium-Bromür.



Dieses Salz krystallisiert in schönen, grossen, olivenbraun gefärbten Krystallen, welche anscheinend einen orthorhombischen Habitus besitzen. Sie sind wasserfrei und völlig beständig an der Luft, und besitzen etwa dieselbe Löslichkeit wie das entsprechende Kaliumsalz.

Analyse. — 0.2528 g trockener Substanz gaben 0.0585 g metallisches Palladium, gleich 23.14 % und 0.4090 g Bromsilber, gleich 68.82 % Brom, während der theoretische Prozentsatz für Pd = 22.91 und für Brom = 69.17 ist.

Da dieses Salz, sowie das entsprechende Kaliumsalz wasserfrei und beide ohne grosse Schwierigkeit in reinem Zustande erhalten

¹ Diese Zeitschr., 1, 229.

werden können, so beabsichtigen wir, dieselben für eine fernere Bestimmung des Palladiumatomgewichtes zu benutzen.

Natrium-Palladium-Bromür.

Bei der Bereitung dieses Salzes stießen wir auf große Schwierigkeiten und nur wenn die äquivalente Mengen von Natrium- und Palladium-Bromid enthaltende Lösung im Vakuum-Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit aufgestellt wurde, schied sich das Salz in großen, tiefrot gefärbten Tafeln ab, welche sich als äußerst zerfließlich erwiesen. Die Analyse mußte daher mit unvollständig getrocknetem Material vorgenommen werden. Infolge eines Unfalles sind wir nicht im Stande, eine Angabe über den Bromgehalt zu machen, und beschränken uns daher auf die Angabe der Palladium- und Wasserprocente, welche 19.68 % Pd und 14.67 % H_2O betrugen. Ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ würde 19.25 % Pd und 14.63 % H_2O erfordern.

Dieses Salz ist sehr zerfließlich und zwar in höherem Grade als das entsprechende Doppelchlorid von Natrium und Palladium.

Strontium-Palladium-Bromür.

Die Lösung dieses Salzes stand ebenfalls mehrere Tage lang, bevor man Krystalle sich ausscheiden sah. Dieselben bestehen aus kurzen schwarzen Prismen, welche luftbeständig sind.

Analyse. — 0.2256 g lufttrockener Substanz gaben 0.0366 g Pd oder 16.22 % und 0.2643 g Bromsilber, oder 49.82 % Br, sowie 0.0679 g schwefelsaures Strontium, gleich 14.09 % Sr.

Eine zweite Analyse gab 0.0518 g Pd oder 16.79 %, 0.3595 g Bromsilber oder 49.57 % Brom, 0.0861 g schwefelsaures Strontium, gleich 13.29 % Sr und 0.0544 g Wasser, entsprechend 17.63 %.

Ein Salz von der Zusammensetzung $\text{SrBr}_2 \cdot \text{PdBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ würde verlangen:

17.11 % Pd
13.99 % Sr
51.47 % Br
17.37 % H_2O

Die Abweichung im Brombetrage glauben wir einem geringen Verlust dieses Körpers beim Trocknen zuschreiben zu müssen.

Mangan-Palladium-Bromür.

Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und schied sich wie die beiden vorhergehenden Salze erst nach langem Stehen aus

einer wässerigen Lösung aus. Seine Krystallform ist anscheinend der des Ammoniumsalzes gleich. Die Krystalle sind mattschwarz.

Analyse. — 0.1829 g lufttrockener Substanz wurden sorgfältig in einem Luftbade erhitzt, bis das Gewicht konstant blieb. Der Verlust an Wasser betrug 20.39 %. Der wasserfreie Rückstand wurde dann bei mäßiger Temperatur der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die Masse mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Das schwammige Palladium wog 0.0331 g, gleich 18.09 % Pd. Das Filtrat von dem Palladium ergab 29 % Mangan.

Diese Resultate zeigen die Existenz eines Salzes von der Formel $\text{MnPdBr}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ an, welches verlangen würde:

17.52 % Pd
9.05 % Mn
20.73 % H_2O

Es wurde ein Versuch gemacht, die Doppelhaloidsalze von Zink und Cadmium mit Palladium darzustellen, jedoch krystallisierten die Produkte so schlecht, daß die Analyse derselben aufgegeben wurde.

Universität von Pennsylvanien, 25. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1894.

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure.

Von

EDGAR F. SMITH und GEORGE W. SARGENT.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wolframsäure und Molybdänsäure ist von SCHIFF¹ untersucht worden, desgleichen von JECLU² und PIUTTI.³ SCHIFF erklärte, daß die Produkte von Wolframsäure und Phosphorpentachlorid hauptsächlich aus Phosphoroxychlorid und einem braungefärbten Wolframoxychlorid beständen. Als JECLU SCHIFFS Versuche wiederholte, erhielt er Phosphoroxychlorid und das Hexachlorid von Wolfram. Dieses Resultat wurde beim Erhitzen von einem Teil WO_3 und drei Teilen Phosphorpentachlorid in Einschmelzröhren erhalten. PIUTTI substituierte Molybdänsäure und hoffte ein entsprechendes Molybdän-Hexachlorid zu erhalten. Dieses gelang nicht; statt dessen erhielt PIUTTI eine Verbindung, welche bei der Analyse zu der Formel $\text{MoCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ führte. Neben den dunkelgrün gefärbten Krystallen dieser Verbindung ergab sich eine rötlichbraune Flüssigkeit. Nachdem die Glasröhre geöffnet und die Flüssigkeit entfernt worden war, wurde das Rohr mit einer Woulffschen Flasche verbunden, welche wiederum mit einer Trockenröhre in Verbindung stand. Das andere Ende der zugeschmolzenen Röhre wurde sodann geöffnet und mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbunden. Hierauf tauchte man die Glasröhre in Wasser von 80° und leitete einen Strom von Kohlensäure hindurch, worauf die grüengefärbten Krystalle sublimierten. Dieselben wurden sorgfältig gesammelt und gaben Resultate, welche zu der oben angegebenen Formel führten.

Wir haben den Versuch PIUTTIS unter wenig modifizierten Bedingungen wiederholt und setzten 1.5 g Molybdänsäure und 10 g Phosphorpentachlorid in einer zugeschmolzenen und mit Chlor gefüllten Röhre einer Temperatur von 175°C . aus. Nach dem Abkühlen waren die Seiten der Röhre mit grünlich-schwarzen Krystallen bedeckt. Das eine Ende der Glasröhre wurde dann abgebrochen, mit einer trockenen Flasche schnell verbunden, und hierauf das andere Ende der Röhre ebenfalls geöffnet und mit dem Gasableitungsrohre eines Chlor-Entwicklungsapparates in Verbindung gesetzt. Während das Chlor durch die Röhre ging,

¹ Lieb. Ann. 102, 115. ² Lieb. Ann. 187, 255. ³ Gazz. chim. 9, 538.

rde die letztere gelinde erwärmt, worauf eine farblose Flüssigkeit erdestillierte, die sorgfältig aufgefangen wurde. Späterhin sublierten grünlichschwarze Krystalle, welche wir gesondert in einem eckigen Gefäße sammelten. Die Analyse der erwähnten farblosen Flüssigkeit ergab, daß dieselbe aus Phosphoroxychlorid bestand. Die grünlichschwarze feste Substanz wurde schnell gewogen, und zwar in Wägeröhren. Das Gefäß, welches die zur Chlorbestimmung gewählte Portion enthielt, wurde nach dem Wägen unter Wasser korkt und die Substanz allmählich in das Wasser eingelassen. Die entwickelten Gase wurden auf diese Weise völlig absorbiert.

Chlorbestimmungen. 1. — 0.3702 g Substanz gaben 1.0881 g Chlorer, gleich 0.2720 g Chlor, oder 73.47 %. 2. — 0.3103 g Substanz gaben 0.2274 g Chlorsilber, gleich 0.2268 g Chlor, oder 73.14 %.

Phosphorbestimmungen. 1. — 0.5610 g Substanz gaben 0.1375 g phosphorsaure Magnesia, gleich 6.84 % Phosphor. 2. — 0.7991 g Substanz gaben 0.1914 g pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 6.67 % Phosphor.

Molybdänbestimmungen. — Die Substanz wurde mit Schwefelammonium digeriert und das Trisulfid aus dieser Lösung durch Salzsäure niederschlagen. Dasselbe wurde dann in das Disulfid umgesetzt und als solches gewogen. 0.2385 g Material gaben 0.0457 g, gleich 19.17 % Mo.

Aus diesen Zahlen leiten wir ein Atomverhältnis ab, welches unsere Substanz als eine Verbindung von einem Molekül Molybdäntetrachlorid mit einem Molekül des Phosphorpentachlorid — $\text{MoCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ — hinstellen würde. Die theoretischen Prozentzahlen sind in diesem Falle: Mo = 19.91 %, Cl = 73.65 %, P = 6.43 %.

Unsere Verbindung ist grünlichschwarz und zersetzt sich ganz leicht. Da die Bedingungen, unter welchen wir experimentierten, etwas verschieden von den Pluttschen Versuchsbedingungen sind, kann es nicht überraschen, daß unser Produkt ein anderes ist. Wir wandten einen Überschufs von Phosphorchlorid an und sorgten für, daß die Glasröhre, in welcher die Reaktion stattfand, Chlor enthielt. Später destillierten wir auch das Phosphoroxychlorid in einem Strom von Chlorgas ab und benutzten Kohlensäure erst nach der Entfernung der Flüssigkeit, jedoch nicht während der Zeit, während welcher die Glasröhre noch einer gelinden Hitze ausgesetzt wurde. Der Verlauf der Reaktion kann vielleicht in folgender Weise wiedergegeben werden: $2\text{MoO}_3 + 8\text{PCl}_5 = 6\text{POCl}_3 + 2\text{MoCl}_4 \cdot \text{PCl}_5 + \text{Cl}_2$.

Selbst bei Verwendung eines größeren Überschusses an Phosphorchlorid ergab sich dasselbe Produkt, so daß man kaum erwarten kann, durch mittelst dieser Reaktion das Hexachlorid von Molybdän zu erhalten.

Universität von Pennsylvanien, 26. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1894.

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

VI. Abhandlung.

Von

F. KEHRMANN und E. BÖHM.

(Aus dem Anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

Spaltungsprodukte der Phosphorluteowolframsäure.

Nach Versuchen von Herrn BÖHM.

In der V. Abhandlung über komplexe Säuren¹ ist mitgeteilt, daß die normalen, gelb gefärbten Alkalisalze der Phosphorluteowolframsäure von der Formel $3\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3$ durch gemäßigte Einwirkung von Alkalien unter Addition von 2RO und Verlust von 1WO_3 eine neue farblose Salzreihe liefern, welche also der allgemeinen Formel $5\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Diese Spaltung, welche bei Anwendung von Bikarbonaten der Alkalimetalle besonders glatt verläuft, hat Herr BÖHM quantitativ verfolgt, um die offen gebliebene Frage zu beantworten, ob der Vorgang thatsächlich genau der Gleichung $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 3\text{K}_2\text{O} = 5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + \text{K}_2\text{WO}_4$ entspricht, oder ob gleichzeitig nebenher noch andere Zersetzungsprodukte entstehen. Die quantitative Analyse der Spaltung des Ammoniumsalzes der Luteosäure durch Ammoniumbikarbonat hat nun gezeigt, daß dieselbe so genau, wie billig erwartet werden konnte, der gegebenen Gleichung entsprechend verläuft.

Dieses Resultat ist wichtig, weil dadurch beide Salzreihen, die Luteoreihe und die 17-Reihe in einen genau bestimmten, durch eine einfache Gleichung ausdrückbaren genetischen Zusammenhang gebracht werden, welcher in den dereinstigen Konstitutionsformeln beider Reihen zum Ausdruck kommen muß.

Natürlich konnte jetzt die ältere vermeintliche Beobachtung,² daß die Salze der farblosen Reihe durch Einwirkung starker Säuren quantitativ in die der gelben Reihe umgewandelt würden, nicht länger aufrecht erhalten werden, sondern auch dieser Vorgang mußte von neuem eingehend untersucht, und wenn möglich, ebenfalls quantitativ verfolgt werden.

¹ Diese Zeitschr. 4, 138.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1805.

Eine solche quantitative Analyse der Zersetzung des farblosen Luteosalzes der 17-Reihe durch verdünnte Salzsäure hat nun das merkwürdige Resultat gegeben, daß neben ca. 95% zurückbildeten Luteosalzes, etwa 4% Duodecimalsalz $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ | etwa 0.25% freie Phosphorsäure entstehen.

Es zeigt sich demnach auch in den Resultaten der Säurespaltung der farblosen Reihe ganz evident ein genetischer Zusammenhang zwischen beiden Salzreihen. Da indessen schon früher³ die Beobachtung gemacht worden war, daß die Luteosalze nicht direkt aus den farblosen Salzen durch Säurewirkung entstehen, sondern zunächst an Basis ärmere farblose Zwischenprodukte gebildet werden, so kann der Verlauf der Säurespaltung noch nicht als genügend in seinen Phasen erforscht gelten.

Experimentelles.

Vorauszuschicken sind einige von Herrn BÖHM ausgeführte Analysen des Ammonium- und Kaliumsalzes der 17-Reihe, welche den Zweifel an der Richtigkeit der aufgestellten Formeln ausliefsen. Beide Salze sind nach dem früher beschriebenen Verfahren erhalten und sorgfältig gereinigt worden.

A. $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$.

- I. 5.2230 g wasserh. Salz verloren durch Glühen 0.6153 g Wasser + Ammoniak und gaben
0.2535 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.162179 g P_2O_5 und 4.445520 g WO_3 .
- II. 6.3492 g wasserh. Salz verloren durch Glühen 0.7452 g Wasser + Ammoniak und gaben
0.3033 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.194039 g P_2O_5 und 5.409961 g WO_3 .
- III. 7.4632 g wasserh. Salz verloren durch Glühen 0.8760 g Wasser + Ammoniak und gaben
0.3583 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.229226 g P_2O_5 und 6.357973 g WO_3 .
- IV. 2.4821 g wasserh. Salz gaben 0.0850 g NH_3 .
- V. 2.5909 g wasserh. Salz gaben 0.0964 g NH_3 .

Berechnet für $(\text{H}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$:	Gefundene Procente:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{P}_2\text{O}_5 = 3.064 \%$	3.105	3.056	3.071	—	—
$\text{WO}_3 = 85.110 \%$	85.114	85.207	85.191	—	—
$\text{NH}_3 = 3.668 \%$	—	—	—	3.425	3.720
$\text{H}_2\text{O} = 8.158 \%$	8.06	8.02	8.03	—	—

B. $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 21$ oder $22\text{H}_2\text{O}$.

- I. 5.0350 g verloren durch Glühen 0.4040 g Wasser und gaben
0.2343 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.149896 g P_2O_5 .

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1805.

- Ia. 3.8657 g wasserh. Salz entsprechend 3.5555 g wasserfreies Salz gaben 0.5818 g KCl entsprechend 0.3676 g K_2O .
 II. 5.1023 g verloren durch Glühen 0.3880 g Wasser und gaben 0.2317 g $Mg_3P_2O_7$ entsprechend 0.148232 g P_2O_5 .
 IIa. 3.6787 g wasserh. Salz entsprechend 3.3990 g wasserfreies Salz gaben 0.5584 g KCl entsprechend 0.3528 g K_2O .

Berechnet für $5K_2O.P_2O_5.17WO_3$:	Gefundene Procente:			
	I.	Ia.	II.	IIa.
$P_2O_5 = 3.116 \%$	3.24	—	3.14	—
$WO_3 = 86.567 \%$	86.42 ¹	—	86.49 ¹	—
$K_2O = 10.316 \%$	—	10.34	—	10.37
$H_2O = —$	8.02	—	7.60	—

Aus den Analysen I. und Ia. berechnet sich $K_2O:P_2O_5 = 5:1.036$.
 „ „ „ II. und IIa. „ „ $K_2O:P_2O_5 = 5:1.002$.

Spaltung des Ammonsalzes der Phosphorluteowolframsäure durch Ammoniumbikarbonat.

Wie in der V. Abhandlung gezeigt ist, wirkt Ammoniumbikarbonat auf das Salz $3(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3 + 14H_2O$ unter Bildung der Verbindung $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3 + 16H_2O$ ein. Ist nun dieses Salz neben Wolframat die einzige bei dieser Reaktion gebildete komplexe Verbindung, oder entstehen daneben noch andere? Da das Ammonsalz der 17-Reihe in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so konnte man hoffen, einerseits durch Feststellung von dessen durch die Spaltung entstandener Quantität, andererseits durch Analyse des Filtrats die aufgeworfene Frage zu beantworten. Falls die Zersetzung der in der Einleitung gegebenen Gleichung entsprach, mußte in dem ausgeschiedenen Salz der 17-Reihe die gesamte in Form von Luteosalz angewandte Phosphorsäure wiedergefunden werden, während das Filtrat durch Abdampfen und Glühen die 1 Molekül WO_3 entsprechende Menge reine Wolframsäure liefern mußte. Natürlich mußte das Gelingen des Versuches von dem Grade der Schwerlöslichkeit des 17-Salzes und von dem quantitativen Verlauf der Reaktion abhängen.

Von dieser Überlegung ausgehend, wurden zunächst zwei Analysen nach folgendem Verfahren ausgeführt.

Etwa 10 g Luteosalz wurden in der eben ausreichenden Menge kalten Wassers gelöst und mit der kalt gesättigten Bikarbonatlösung in Anteilen unter Umrühren bis zur eingetretenen Entfärbung versetzt, nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen abgesaugt und mit wenig

¹ Aus der Differenz berechnet.

kaltem Wasser nachgewaschen. Das ausgeschiedene 17-Salz wurde lufttrocken gewogen und in dem in einem Platintiegel eingedampften und geglühten Filtrat etwa vorhandene Phosphorsäure bestimmt.

- I. 10.1430 g $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ gaben
 9.1842 g $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ und
 1.0725 g Glührückstand des Filtrats, worin
 0.0319 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0204 g P_2O_5 und 1.0521 g WO_3 gefunden wurden.
- II. 11.0864 g $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ gaben
 10.4172 g $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ und
 0.5573 g Glührückstand des Filtrats, worin
 0.0134 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.00857 g P_2O_5 und 0.54873 g WO_3 gefunden wurden.
- I. 10.143 g Luteosalz sollten 9.9434 g 17-Salz ergeben, während
 9.1842 g = 92.36% der von der Gleichung geforderten Menge gefunden wurden. Im Glührückstand berechnet sich $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 31.56$.
- II. 11.0864 g Luteosalz sollten 10.8705 g 17-Salz geben, während
 10.4172 g = 95.83% der berechneten Menge gefunden wurden. Im Glührückstand berechnet sich $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 39.20$.

Als einfachste Erklärung der geringen Abweichung der gefundenen von den aus der Gleichung berechneten Quantitäten an 17-Salz, sowie des Vorhandenseins von etwas Phosphorsäure neben einem entsprechenden Plus von WO_3 im Filtrat ergab sich die Annahme, daß eine gewisse Menge 17-Salz infolge des Auswaschens in das Filtrat übergegangen war. Um daher den durch das Auswaschen bedingten Fehler möglichst zu eliminieren, wurde ein bedeutendes Quantum Luteosalz in der angegebenen Art durch Bikarbonat zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, ohne ihn auszuwaschen, und das Filtrat nach dem Abdampfen und Glühen analysiert.

- III. 24.9180 g Luteosalz gaben
 1.0460 g Glührückstand des Filtrats, worin nur
 0.0017 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.00109 g P_2O_5 und 1.04491 g WO_3 gefunden wurden.
- 24.9180 g Luteosalz sollten
 1.01163 g WO_3 geben, während
 1.04491 g, d. i. nur 0.03328 g zuviel gefunden wurden, entsprechend 103% der berechneten Menge. Im Glührückstand berechnet sich diesmal $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 1 : 588$.

Vergleicht man weiter die Spur im Filtrat gefundene Phosphorsäure mit dem darin vorhandenen Plus von Wolframsäure, so stellt sich das Verhältnis beider wie 1:18.7, was direkt darauf hindeutet, daß die Phosphorsäure im Filtrat in Form einer Spur 17-Salz vorhanden war. Die demnach über Erwarten genaue Übereinstimmung

der im Filtrate gefundenen Wolframsäure mit der berechneten Menge beweist wohl einwandfrei, daß die Bildung des Ammoniumsalzes der 17-Reihe der in der Einleitung aufgestellten einfachen Gleichung entspricht.

Spaltung des Ammoniumsalzes der 17-Reihe durch verdünnte Salzsäure.

Wie bereits in der V. Abhandlung über komplexe Säuren ausgeführt ist, konnte die ältere Beobachtung, daß die Salze der farblosen Reihe durch starke Säuren ohne Nebenprodukte in diejenigen der Luteo-Reihe übergangen, unmöglich richtig sein, nachdem erkannt war, daß das Verhältnis von $P_2O_5:WO_3$ in beiden Salzreihen nicht das gleiche ist. Es handelt sich also jetzt darum, den Verlauf der Säurewirkung an größeren Substanzproben, wie früher zu Gebote standen, nochmals zu untersuchen und, wenn möglich, quantitativ zu analysieren. Demzufolge wurden zuerst etwa 20 g Ammonsalz der 17-Reihe mit stark überschüssiger 10%iger kalter Salzsäure übergossen. Nach kurzem Umrühren entstand eine klare, fast farblose Lösung. Als diese langsam zum Sieden erhitzt wurde, färbte sie sich gelb und schied eine unbedeutende Menge eines weissen, feinpulverigen Niederschlages aus. Das Digerieren der Wärme wurde so lange fortgesetzt, bis sich dessen Quantität nicht mehr vergrößerte und derselbe dann abfiltriert. Dieser Niederschlag erwies sich bei der qualitativen Prüfung als das unlösliche Ammonsalz der Phosphorduodeciwolframsäure $3(NH_4)_2O.P_2O_5.24WO_3 + aq.$, während das stark gelbgefärbte Filtrat mit festem Salmiak grofse Mengen des Ammonsalzes der Luteosäure ausschied, welches abgesaugt wurde. Der durch Salmiak nicht fällbare kleine Anteil der Luteosäure wurde mit salzsaurem Chinolin vollends gefällt, und das farblose Filtrat, welches frei von Wolfram war, zur Prüfung auf Phosphorsäure nach entsprechender Konzentration mit Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt, wodurch alsbald ein deutlicher Niederschlag von Magnesiumammonphosphat hervorgerufen wurde.

Die Spaltungsprodukte des Ammonsalzes der 17-Reihe durch verdünnte Salzsäure sind demnach viel Ammonsalz der 18-Reihe, neben wenig Ammonsalz der 24-Reihe und einer entsprechenden Quantität freier Phosphorsäure. Zur genauen Bestimmung der Mengen der einzelnen Spaltungsprodukte war durch den beschriebenen Versuch der Weg bereits angezeigt. Die folgenden beiden quantitativen Bestimmungen sind so ausgeführt, daß etwa 12 g 17-Salz

der beschriebenen Weise mit Salzsäure gespalten, und das Duodeciz nach dem Abfiltrieren und Auswaschen geglüht und gewogen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, mit reinem, tem Salmiak gefällt und der Niederschlag des Luteosalzes ebenfalls geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit Chinolinchloridrat gefällt und der Niederschlag des Chinolinsalzes der Luteo- re nach dem Auswaschen mit verdünnter salzsaurer Chinolin- ung, Glühen und Wiegen als Luteosalz in Rechnung gestellt. s Filtrat vom Chinolinniederschlag endlich diente zur Bestimmung r Phosphorsäure.

- I. 11.8757 g $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ entsprechend,
 10.2900 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ gaben
 0.4180 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ als Duodecisz,
 9.8880 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ als Luteosalz und 0.037 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend
 0.0236 g P_2O_5 .
- II. 11.3373 g $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ entsprechend,
 9.9966 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ gaben
 0.3944 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ als Duodecisz,
 9.4952 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ als Luteosalz und 0.0358 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend
 0.0229 g P_2O_5 .

Angewandt wurden:	Gefunden wurden:
In Analyse I als 17-Salz	4.06% als Duodecisz,
10.2900 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	96.09% als Luteosalz,
	0.23% als Phosphorsäure.
= 100%	100.38%
In Analyse II als 17-Salz	3.94% als Duodecisz,
9.9966 g $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	94.98% als Luteosalz,
	0.23% als Phosphorsäure.
= 100%	99.15%

Die gefundenen Zahlen beweisen durchaus die Brauchbarkeit der angewandten Methode. Die auffallend gute Übereinstimmung der Analysen deutet ferner darauf hin, daß das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte von der Quantität der angewandten Salzsäure ziemlich unabhängig, und vielmehr in der allerdings noch rätselhaft gegebenen Natur des Vorganges selbst begründet ist. Möglicherweise schafft die demnächst auszuführende eingehendere Untersuchung der durch kalte Salzsäure aus den 17-Salzen gebildeten Zwischenprodukte (die früher als saure Salze der Hydro- re angesehen wurden) weitere Aufklärung.

Genf, im Mai 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1894.

Beiträge zur Kenntnis des Lösungsvorganges.

Von

H. ARCTOWSKI.¹

Zweite Mitteilung.²

Mit vier Figuren im Text.

Über die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff und die Natur dieser Auflösung.

Die Auflösung des Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt uns einen Lösungsvorgang, der sich durch seine Einfachheit auszeichnet, und daher zum Studium dieser Erscheinung sehr geeignet sein dürfte. Es ist ja das Jod ein einfacher Körper, der ohne chemische Einwirkung auf den Schwefelkohlenstoff ist. Dissoziationsvorgänge sind nicht zu berücksichtigen und sonstige Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sind ausgeschlossen. Ohne Zweifel ist nun das nähere Studium der Eigenschaften derartiger einfacher Lösungen von großem Interesse, und es scheint geeignet, einiges Licht in diese Frage zu bringen, welche schon der Gegenstand so vieler Forschungen gewesen ist.

Die Lösung des Jod in Schwefelkohlenstoff scheint mir in mehr als einer Hinsicht der näheren Untersuchung wert. Ein Partikelchen Jod verschwindet in Schwefelkohlenstoff augenblicklich, und gerade als ob es im Lösungsmittel verdampfte, diffundieren recht bald die violetten Wolken seiner Dämpfe in die ganze Masse der Flüssigkeit. Durch verschiedene Arbeiten³ ist es aber nachgewiesen worden, daß sich das Jod in dieser Lösung im Zustand starker Desagregation befindet, — sehr wahrscheinlich im molekularen Zustande: J_2 . Es schien mir nun wahrscheinlich, daß die Menge dieser Joddämpfe, welche der Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen kann, eine einfache Funktion der Steigerung der Wärme sein muß; — ich dachte, wir würden ein ausgezeichnetes Beispiel von einfacher „Lösungstension“ besitzen, Auflösungstensionen bei ver-

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von E. THIELE, München.

² Die erste Mitteilung über diesen Gegenstand befindet sich in *Dieser Zeitschr.* 6, 260—267.

³ MORRIS LOEB, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 611. — HENRI GAUTIER et CHARPY, *Compt. rend.* 110, 189. — ERNST BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 79.

schiedenen Temperaturen (und auch in verschiedenen Lösungsmitteln), mit denen wir leicht die Tensionen des Jods in vergleichende Beziehung bringen könnten, wie es ja die schöne Lösungstheorie von W. NERNST¹ erfordert.

Diese Voraussetzung indessen hat sich nicht bestätigt!

Die Ergebnisse meiner im folgenden mitgeteilten Untersuchungen zeigen deutlich, daß der vorliegende Lösungsvorgang keineswegs ein so einfacher ist, denn es treten noch Erscheinungen chemischer Anziehung der beiden in Wechselwirkung gebrachten Körper hinzu. Diese Thatsache veranlaßt mich, zunächst den beobachteten Vorgängen einige Bemerkungen vorzuschicken und überhaupt das Phänomen der Lösung im allgemeinen in nähere Betrachtung zu ziehen.

Die Theorien der Lösungen.²

Wir möchten zunächst in wenigen Worten die hauptsächlichsten Theorien über die Natur der Lösungen, wie sie von verschiedenen Forschern aufgestellt worden sind, charakterisieren, wodurch wir dann werden sehen können, daß es in Wirklichkeit nur zwei Schulen giebt: eine chemische³ und die physikalische. Dies ist recht verständlich, da man den Lösungsvorgang von zwei sehr verschiedenen Gesichtspunkten betrachten kann: Als physikalischen Vorgang einer Diffusion, die meßbar ist und in jeder Hinsicht mit der Verdampfung zu vergleichen, — andererseits aber, die Natur der Bestandteile der Lösung in Betracht nehmend, als einen Vorgang, dessen Chemismus, wie man zugestehen muß, sich in vielen Fällen sehr deutlich offenbart.

Ausgehend von der Anschauung, daß die chemischen Verbindungen eingeteilt werden können in bestimmte und unbestimmte,

¹ *Theoretische Chemie* (1893), 383.

² Wenn ich auf diese Einzelheiten hier näher eingehe, so geschieht dies, weil es mir scheinen will, daß die Theorie MENDELEJEFFS in Deutschland von einem nicht ganz richtigen Standpunkte aufgefaßt wird (siehe NERNST, l. c. 420). Ferner möchte ich der allgemein verbreiteten Anschauung entgegentreten, welche PICKERING die Autorschaft der sogenannten „Hydrattheorie“ zuschreibt, denn diese Theorie ist nichts destoweniger als BERTHELOTS Theorie der Lösungen zu betrachten. Endlich möchte ich die mit Unrecht verkannte Theorie DOSSIOS' erwähnen.

³ BERTHOLLET kann als Vater dieser Schule betrachtet werden. Er sagt z. B.: „Eine Lösung ist eine wirkliche chemische Verbindung; der einzige Unterschied etc.“ „Häufig beruht eine Lösung nur auf der Bildung einer wenig beständigen Verbindung, welche die charakteristischen Eigenschaften des gelösten Körpers noch deutlich zeigt.“ *Statique chimique* (1803) 1, 60, siehe auch Seite 63 und 388.

zählt MENDELEJEFF¹ die Lösungen zu den letzteren. Nach ihm entstehen sie vermöge einer chemischen Energie (Verwandtschaft), welche so schwach ist, daß die durch sie gebildeten Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen. Sie zerfallen zu einem homogenen flüssigen System, in welchem neben der Verbindung ihre einzelnen Komponenten vorhanden sind. MENDELEJEFF weist darauf hin, daß die bestimmten chemischen Verbindungen uns alle Stufen der Stabilität darbieten; daß z. B., während die Dissoziation des Wassers erst bei 800° beginnt, das Schwefeltetrachlorid schon unter 0° eine weitgehende Zersetzung erleidet. In dem gleichen Zustand der Dissoziation befinden sich aller Wahrscheinlichkeit nach diese unbestimmten Verbindungen, welche durch den chemischen Vorgang entstehen, welcher „Auflösung“ genannt wird.

„Die Lösungen stellen uns flüssige dissoziierte Systeme vor, welche aus den Molekülen des Lösungsmittels, der gelösten Substanz und dieser bestimmten chemischen Verbindungen, die, obgleich exothermisch, unbeständig sind, bestehen. Es können in derselben Lösung, je nach der Natur der Substanz, eine oder zugleich mehrere derartige Verbindungen enthalten sein.“²

Die zahlreichen Ergebnisse seiner Arbeiten über die Dichtigkeit der Lösungen haben, wie MENDELEJEFF selbst sagt, „seine Überzeugung bestärkt, daß, sich eine rein mechanische Vorstellung des Lösungsvorganges zu machen, nur eine erste und sehr ungenaue Annäherung an die thatsächlichen Verhältnisse darstellt.“ Es ist unumgänglich notwendig, auch die chemische Seite des Lösungsvorganges in Betracht zu ziehen.³ Fast alle physikalischen und mechanischen Vorgänge ändern sich stufenweise und regelmäßig mit Änderung der Bedingungen, unter welchen sie vor sich gehen, also mit Änderung der Temperatur, der Masse, der Entfernung etc. Ein ganz anderer Charakter kommt den chemischen Vorgängen zu. Hier sind es die plötzlichen Änderungen, das Sprunghafte der Erscheinungen, welche sie auszeichnen, Vorgänge, welche uns seit DALTON recht verständlich sind.⁴ MENDELEJEFF bemerkt hier mit Bezug auf die Lösungen, daß bei diesen die den chemischen Vorgängen eigenen

¹ *Изслѣдованіе водныхъ растворовъ. St. Petersburg (1887). — Ber. deutsch. chem. Ges. (1886), 379. — Journ. of chem. Soc. (1887) 781. — Zeitschr. phys. Chem. 1, 284. Grundlagen der Chemie (1892), 68—110.*

² *Wodn. rastv. 11.*

³ *Wodn. rastv. 20.*

⁴ *Ebenda 20, 229.*

prünge und plötzlichen Änderungen nicht zu beobachten sind; nichtsdestoweniger müssen sie vorhanden sein, wie sich z. B. deutlich aus dem Studium der Dichtigkeit der Lösungen von SO_3 ergibt.

Die Anschauungen BERTHELOTS über die Natur der Lösungen sind etwas verschieden von denen MENDELEJEFFS. Es sei mir gestattet, einige Stellen aus seiner „*Mécanique chimique*“ zu citieren, die mit außerordentlicher Klarheit seine Anschauung wiedergeben:

„Der normale Vorgang der Auflösung steht in gewisser Weise zwischen einer einfachen physikalischen Mischung und einer wirklichen chemischen Verbindung“;¹ „... es darf angenommen werden, daß der Ausgangspunkt zur Bildung einer Lösung in dem Entstehen gewisser bestimmter Verbindungen zwischen Lösungsmittel und aufgelöstem Körper beruht, solche wären beispielsweise die bestimmten Hydrate, die in der Lösung selbst vorhanden sind.“ „Man wird sich natürlich fragen, ob die bestimmten Hydrate (gebildet durch die Verbindung des Wassers mit den Säuren, Basen, Salzen etc.) nicht in der Lösung selbst existieren und ob sich analoge Verbindungen nicht auch dann bilden, wenn es möglich ist, sie durch Krystallisation zu isolieren.“ „Ich glaube in der That, daß diese Anschauung die richtige ist, und daß jede Lösung eine Mischung darstellt, die gebildet ist von einem Teil des Lösungsmittels einerseits, andererseits von dem gelösten Körper, der sich mit einem anderen Teil des Lösungsmittels nach dem Gesetze der konstanten Proportionen verbunden hat.“ — Im weiteren Verfolg dieser Anschauung bemerkt BERTHELOT, daß in gewissen Fällen (z. B. bei den starken Säuren) an der Bildung dieser Verbindung die ganze Masse des Lösungsmittels teil nimmt. In anderen Fällen (z. B. den Salzen der Alkalien) geht nur ein Teil in Verbindung ein. Die Lösung bildet dann ein System, in welchem neben dem Wasser der wasserfreie Körper und sein Hydrat bestehen. Endlich ist der Fall möglich, daß „mehrere bestimmte Hydrate desselben gelösten Körpers, die einen beständig, die anderen dissoziiert, neben einander in der Lösung vorhanden sein können.“ In diesem Falle „würde durch den verschiedenen Grad dieser Dissoziation der Hydrate, die natürlich mit der Temperatur wechselt, der Löslichkeitskoeffizient für den gelösten Körper selbst bestimmt werden.“

¹ *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (Paris 1879). 10 u. f.

Einen ganz ähnlichen Standpunkt nimmt SP. U. PICKERING ein — allerdings mit dem Unterschied, daß er in seinen theoretischen Schlüssen viel weiter geht als BERTHELOT. Seine zahlreichen Untersuchungen über die wässerigen Lösungen der Schwefelsäure, des CaCl_2 , etc., haben ihn zu dem Schluß geführt, daß die Existenz dieser (häufig hypothetischen) Hydrate in der Lösung in der That angenommen werden muß.¹ Es zeigt nämlich die graphische Darstellung der verschiedenen Eigenschaften dieser Lösungen, die in Bezug zur Konzentration untersucht wurden, gewisse plötzliche Änderungen, „Knicke“, die auf das Vorhandensein gewisser Hydrate zurückzuführen wären. Diese „Hydrattheorie“ PICKERINGS ist der Gegenstand häufiger Angriffe gewesen. PICKERING verteidigt sie schon seit Jahren mit außerordentlicher Zähigkeit, wenn auch mit nur geringem Erfolg.²

Allgemeine Betrachtungen über die Natur der Lösungen, die sich an das Vorhergehende anknüpfen, wurden auch von STERRY HUNT,³ von J. TRAUBE⁴ und von vielen anderen Forschern ausgesprochen. Wir wollen jetzt noch bemerken, daß alle diese Theorien einen gemeinsamen Charakter haben: Alle betrachten das Studium der Lösungserscheinungen als zum Gebiet der Chemie gehörig, und trotz der Verschiedenheiten, trotz der zahlreichen Widersprüche in den Einzelheiten finden wir bei all diesen Forschern einen gemeinsamen Ausgangspunkt, nämlich dieselbe Anschauung über die Ursache des Lösungsvorganges: sie nehmen alle an, daß hier chemische Verwandtschaftsbeziehungen ins Spiel treten. Unstreitig gehören alle diese Forscher einer Schule an, es ist die Schule von BERTHOLLET.⁵

Ganz anderer Art ist die Erklärung, welche DOSSIOS⁶ im Jahre 1867 für den Lösungsvorgang gegeben hat. Seine Theorie ist wesentlich eine physikalische. Sie faßt die Lösungserscheinungen als rein mechanischen Vorgang auf, bei dem die chemische Natur des Lösungsmittels und der gelösten Substanz nicht in Anspruch genommen wird. Er baut seine Theorie auf den Anschauungen auf, die CLAUSIUS über die verschiedenen Aggregatzustände der Materie ent-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 378.

² Vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 237.

³ *Chem. Centrbl.* (1888), 1455.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 3582.

⁵ Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 393, Anm. 3.

⁶ *Jahresberichte für 1867*, 92.

wickelte, ebenso wie die Erklärung, welche er für den Vorgang der Verdampfung gegeben hat. Hiernach werden die Flüssigkeiten aus unter sich gleichen Molekülen gebildet, deren lebendige Kraft die Anziehung der Nachbarmoleküle übersteigen kann, ohne jedoch derjenigen gleich zu kommen, welche die ganze Masse der Moleküle zusammen hält. Ebenso können solche anziehenden Kräfte nun zur Wirkung gelangen zwischen ungleichen Molekülen — in diesem Falle haben wir dann eine Lösung. In diesem System werden die Moleküle der gelösten Substanz gewisse Eigenschaften der Moleküle der Flüssigkeit übernehmen, sie werden sich wie diese bewegen und ihre relativen Stellungen langsam verändern (Diffusion). Stellen wir uns zwei sich berührende Flüssigkeitsschichten vor: Die Moleküle A der einen Flüssigkeit werden in die der anderen eintreten, jedesmal, wenn die lebendige Kraft eines Moleküles A, zusammen mit der, welche die Anziehung der Moleküle B auf das Molekül A ergiebt, die Anziehungskraft der Moleküle A unter sich und der Moleküle B unter sich übersteigt. Es wird dann schliesslich ein Zustand erreicht sein, wo die Zahl der in B eintretenden Moleküle A derjenigen der austretenden Moleküle gleich sein wird. In diesem Augenblick ist die Flüssigkeit B von A gesättigt. Derselbe Zustand wird auch für die Moleküle B und die Flüssigkeit A eintreten. Die Folge ist dann schliesslich eine gegenseitige Sättigung der beiden Flüssigkeiten. Endlich werden die Flüssigkeiten mischbar sein, wenn die Anziehung der ungleichen Moleküle die der gleichen übersteigen kann.

Dieselben Anschauungen lassen sich nun auf den Lösungsvorgang fester Körper übertragen, wenngleich in diesem Fall von einer Mischbarkeit — wie es DOSSIOS nachgewiesen hat — nicht mehr gesprochen werden kann. Es giebt hier jedoch einen Sättigungspunkt und diese Löslichkeit wird im allgemeinen durch Temperatursteigerung vergrößert werden, da ja die Wärme der Molekularanziehung entgegen wirkt.

Endlich bei Lösung von Gasen in Flüssigkeiten hat man auf den äusseren Druck Rücksicht zu nehmen. DOSSIOS zieht hier eine interessante Parallele zwischen der Verdampfung einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum und der Lösung eines Gases in einem bestimmten Volum einer Flüssigkeit, ein Vergleich, der zu dem Schlusse führt, daß die Absorption eines Gases proportional dem Druck ist. (Gesetz von HENRY-DALTON).

Diese Theorie ist überraschend durch ihre Einfachheit — allein, so wünschenswert es uns auch scheinen mag, alle Erscheinungen auf

möglichst einfache Gesetze zurückzuführen, auf Grund der Thatsachen und beobachteten Vorgänge läßt sich dies nur zu oft nicht durchführen.

Die Auffassung der Lösungen scheint mir bei den Vertretern der modernen Schule derselben Art zu sein, wie diejenige von DOSSIOS. Ausgehend von der Erscheinung des osmotischen Druckes stellen sie sich die gelösten Körper als in einem Zustande vollständiger Unabhängigkeit vor, demjenigen vergleichbar, in welchem sie sein würden, wenn sie in demselben Raum, den das Lösungsmittel einnimmt, vergast worden wären. Es führt hier zu weit, alle die Analogien, wenn auch kurz, zusammenzufassen, wie sie VAN T' HOFF¹ zwischen dem Zustand der Substanz in verdünnten Lösungen und dem Gaszustand dargelegt hat. Indessen möchte ich zum Verständnis des folgenden (sowohl in dieser, wie auch in meinen weiteren Abhandlungen) einiges über die Folgerungen sagen, die W. NERNST² aus den VAN T' HOFFSchen Arbeiten abgeleitet hat.

Seine Theorie der Lösungen kann in seinen Hauptrissen als eine Erweiterung der DOSSIOSschen Theorie betrachtet werden, — von welcher sie sich allerdings dadurch unterscheidet, dass sie sich nur auf Thatsachen stützt und zu Schlussfolgerungen führt, die gleicher Weise durch experimentelle Beobachtung geprüft worden sind.

Nach der VAN T' HOFFSchen Theorie gelangen die Moleküle einer Substanz zur Lösung unter einem bestimmten Druck, und dieser Druck ist gleich demjenigen, welchen sie ausüben würden, wenn sie sich in demselben Raum im Gaszustand befänden. Man muß also annehmen, daß eine gewisse Kraft die Moleküle bewegt und sie in das Lösungsmittel hineintreibt. Gerade wie nun die Verdampfung einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum begrenzt erscheint durch eine bestimmte „Dampftension“, so wird auch die Diffusion einer Substanz in ihr Lösungsmittel ein Ende erreicht haben, sobald diese Expansivkraft durch einen gleich großen osmotischen Druck der gelösten Moleküle im Gleichgewicht gehalten wird. W. NERNST nennt diesen osmotischen Druck der gesättigten Lösung: „Lösungstension“, um damit seine Analogie mit der Dampftension anzudeuten. Diese einfache Folgerung der VAN T' HOFFSchen Theorie hat nun W. NERNST in die Möglichkeit versetzt, die Analogien nachzuweisen, welche der Vorgang der Lösung in seinen Ge-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 481. — *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 6.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 150, 372; 8, 110.

setzen mit denen der Verdampfung (und Dissoziation) flüssiger und fester Körper gemein hat.

So schön und tiefsinnig diese Theorie nun auch erdacht ist, so scheint sie mir doch unvollständig zu sein. Meiner Ansicht nach erklärt sie nur einen gewissen Teil der Thatsachen, während sie uns ganz in Unkenntnis läßt über die chemische Seite des Lösungsvorganges, welche wohl auch in Betracht gezogen werden muss.

Um die Natur der Lösung zu verstehen, um alle ihre Eigenschaften und die den Vorgang der Lösung begleitenden Erscheinungen genau kennen zu lernen, thun wir am besten, uns von beiden im vorhergehenden besprochenen Theorien leiten zu lassen. Beide haben eine gewisse Berechtigung, denn der Lösungsvorgang dürfte ebenso wenig ein rein physikalischer, als ein rein chemischer sein.

Experimenteller Teil.

Die Lösung des Jod in Schwefelkohlenstoff ist Gegenstand häufiger Forschungen gewesen, und zwar nach verschiedenen Richtungen. Zunächst in Bezug auf physikalische Eigenschaften, dann auch in Hinsicht auf chemische Verhältnisse. Trotzdem liegt in der Litteratur (soweit mir bekannt ist) nur eine Löslichkeitsbestimmung vor. Wir verdanken sie BERTHELOT und JUNGFLAISCH.¹ Die erhaltenen Zahlen sind: 10 ccm CS₂ lösen 1.85 g Jod bei 18°.²

Die erste Reihe meiner Versuche sind mit nicht vollständig reinem Material ausgeführt. Die Resultate dieser ersten Bestimmungen weichen etwas von denen einer zweiten Reihe ab, die alle mit demselben Material von zweifach sublimierten Jod ausgeführt sind, dessen Reinheit nichts zu wünschen übrig liefs. Es schien mir nicht erforderlich, absolut reines Jod, nach der STASSCHEN Methode dargestellt, zu verwenden, da ich glaube, dass die wirklichen Werte nicht unumgänglich notwendig sind, um den genauen Gang der Erscheinung kennen zu lernen, wenn nur die Fehler gleichmässig sind und sich in derselben Richtung bewegen.

Der Schwefelkohlenstoff wurde sorgfältig gereinigt, je nach Bedürfnis, wie früher angegeben.³ Die Jodlösungen wurden bei einer Temperatur, die höher war als diejenige, welche der Versuch erforderte, gesättigt, und langsam unter beständigem Rühren ab-

¹ *Ann. Chim. Phys.* 4, 26.

² OSTWALD (*Lehrbuch* 1, 811), welcher die Arbeit dieser Chemiker citiert, giebt 15° an.

³ *Diese Zeitschr.* 6, 257.

gekühlt. Schließlich suchte man die gewünschte Temperatur möglichst lange zu erhalten, und die gesättigten Lösungen wurden dann durch Glaswolle filtriert. War ihre Temperatur unter der Zimmertemperatur, so bediente ich mich eines kleinen bedeckten Trichters von besonderer Form, der für die Benutzung der Glaswolle geeignet und mit einem langen Kapillarrohr (2 mm Durchmesser) versehen war; derselbe ermöglichte ein kräftiges Absaugen. Besaßen die Lösungen dagegen eine höhere Temperatur als die gewöhnliche, so behandelte ich sie in einem kleinen Tropftrichter mit durchbohrtem Stopfen, an welche Durchbohrung ein Rohr angeschmolzen war; in der Durchbohrung des Stopfens selbst befand sich ein Bausch aus Glaswolle, der als Filter diente. Das ganze Gefäß wurde auf die gewünschte Temperatur erwärmt und mit dem Wägefläschchen erst im Augenblick der Operation selbst zusammengebracht. Diese besteht in einem kurzen Handgriff: Das kleine Fläschchen mit langem Hals und eingeschliffenen Stopfen wird, bevor es die Lösung aufnimmt, unter 45° geneigt und fest gehalten; man nimmt das Kölbchen aus dem Bade, bringt die Röhre in den Hals des Fläschchens, gießt den Inhalt schnell hinüber und verschließt das Fläschchen im selben Augenblick durch den eingeschliffenen Stopfen.

Die Menge des im Schwefelkohlenstoff gelösten Jod wurde dann auf möglichst einfachste Weise ermittelt: Durch Schütteln mit Quecksilber und Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs. Die kleinen Kolben von 50 und 100 ccm mit gewogenen Mengen Quecksilber wurden nach Einfüllung der gesättigten Lösungen wieder gewogen. Dann wurde durch Rotations- und Schüttelbewegung alles Jod durch das Quecksilber gefällt. Diese Operation erfordert Vorsicht, besonders bei den konzentrierten Lösungen, da bei diesen leicht die Flüssigkeit durch die entstehende Reaktionswärme zum Sieden kommt, was natürlich vermieden werden muß. Eine andere Schwierigkeit bietet sich beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs. Am geeignetsten schien mir die Methode durch Verdampfung im luftleeren Raum. Die Kolben wurden in geneigter Lage unter der Glocke befestigt und dann die Luft langsam verdünnt, um ein Verspritzen zu vermeiden, denn die Verdampfung geht erst regelmässig und langsam vor sich, wenn die Flüssigkeit ganz erkaltet ist. Endlich wechselt man die Luft in der Glocke mehrere Male, bis das gebildete Quecksilberjodür zu Staub zerfallen ist und wägt dann. Nach $\frac{1}{2}$ - bis 1stündigem Verweilen im luftleeren Exsiccator wird wieder gewogen und dies eventuell wiederholt bis zur Gewichtskonstanz.

Diese ganze Operation nimmt etwas Zeit in Anspruch, aber sie hat den großen Vorzug, einfach und präzise zu sein.

Meine Untersuchungen sind nicht oberhalb des Siedepunkts des Schwefelkohlenstoffs fortgesetzt worden, aber ich habe versucht, den Lösungsvorgang des Jod bis zu den niedrigsten Temperaturen, die möglich waren, zu verfolgen. In der That glaubte ich einen Punkt erreichen zu können, bei welchem das Jod in dem genügend abgekühlten Lösungsmittel völlig unlöslich sein würde.

Ich glaubte zuerst die Kälte benutzen zu können, welche durch die schnelle Verdampfung von Äther, Schwefelkohlenstoff etc. hervorgerufen wird, um Bäder mit konstanter Temperatur zu erhalten. Die drei Versuche, welche ich mit im leeren Raum siedenden Äther ausführte, haben mir indes folgende sehr schlechte Resultate ergeben:

- 13°: 4.983 g J in 100 g gesättigter Lösung.
- 10°: 4.593 g J " " " " "
- 13°: 5.270 g J " " " " "

Der hierbei angewandte Apparat bestand aus einer WOULFSchen Flasche mit drei Ansätzen. Der mittlere schloß ein kleines Gefäß von nebenstehender Form ein, welcher bis auf den Grund der Flasche tauchte und die Jodlösung enthielt. Der zweite Ansatz enthielt eine Capillarröhre, welche der Luft Zugang bot, und eine Röhre, die mit der Luftpumpe in Verbindung stand. Der dritte Tubus endlich diente für ein zweites Thermometer. Alle anderen Versuche wurden mit Hilfe von Kältemischungen ausgeführt. Für die sehr starken Kältegrade bediente ich mich der festen Kohlensäure und einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther. Es ist zu bemerken, daß beim Eintauchen eines 2—3 cm weiten dickwandigen Rohres in feste Kohlensäure die Temperatur des Schwefelkohlenstoffes

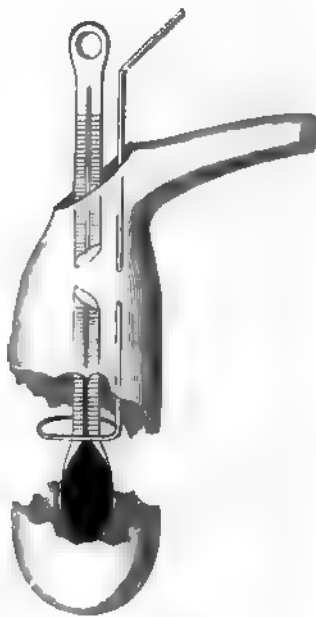


Fig. 1.

langsam sinkt, und sich dann konstant erhält während einer halben Stunde, sogar oft 45 Minuten lang. Für die Temperaturen von ungefähr — 22° habe ich Kältemischungen von NaCl und CaCl₂ mit

zerstoßenem Eis angewandt. Man muß dabei darauf achten, daß das Wasser guten Abfluß hat und daß mit recht großen Mengen gearbeitet wird. Für die Temperaturen von -18° bis 0° kann man mit großem Vorteile die Kältemischung von Schwefelsäure und zerstoßenem Eis benutzen, nur muß auch hier ein sehr großes Bad verwendet werden, um lang genug eine konstante Temperatur zu haben.

Die Ablesung der sehr niedrigen Temperaturen wurde mit Hilfe eines recht guten Thermometers ausgeführt, welches uns durch Herrn. RAOULT PICTET übermittelt wurde.

Versuchsergebnisse.

Es wurden im ganzen 52 Bestimmungen ausgeführt, von denen die vorher erwähnten beiseite zu lassen sind. Eine erste Reihe von Versuchen, die mehr zum Zwecke der Orientierung ausgeführt wurden, ergab folgende Zahlen:

	Temperatur	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	
		g	g	
100 g gesättigter Lösung enthalten bei	$30\frac{1}{4}^{\circ}$	19.360	19.421	Jod
	27°	17.752	—	„
	$19\frac{1}{2}^{\circ}$	14.408	14.444	„
	$17\frac{1}{2}^{\circ}$	13.634	—	„
	$13\frac{1}{4}^{\circ}$	12.037	12.080	„
	8°	10.345	10.320	„ ¹
	— 1°	8.016	—	„
	— $1\frac{1}{2}^{\circ}$	7.880	—	„
	— $5\frac{1}{2}^{\circ}$	6.824	6.739	„
	$-10\frac{1}{4}^{\circ}$	5.6	—	„

Diese Resultate ergaben uns ein Kurvenbild, welches zeigt, daß die Löslichkeitskurve des Jod in Schwefelkohlenstoff eine gerade Linie darstellt, die an gewissen Stellen Beugungen zeigt. Dieses bemerkenswerte Ergebnis war unerwartet und schien darauf hinzuweisen, daß dieser Lösungsvorgang nicht so einfach war, wie vorausgesetzt wurde.

Die nachstehende Zeichnung stellt uns einen dieser Beugungspunkte in genügend großem Maßstabe vor, und man muß bemerken, daß dieser Knick nicht plötzlich ist. Die beiden geradlinigen Äste sind vielmehr durch ein kleines gebogenes Kurvenstück verbunden, eine Erscheinung, die sich ebenso bei den anderen beobachteten

¹ Die Dichte der bei 8° gesättigten Lösung ist: 1.378.

Beugungen wiederholte. Die verlängerte gerade Linie schneidet die Temperaturaxe bei -50° . Man konnte also glauben, daß das Jod bei diesen niedrigen Temperaturen im Schwefelkohlenstoff unlöslich

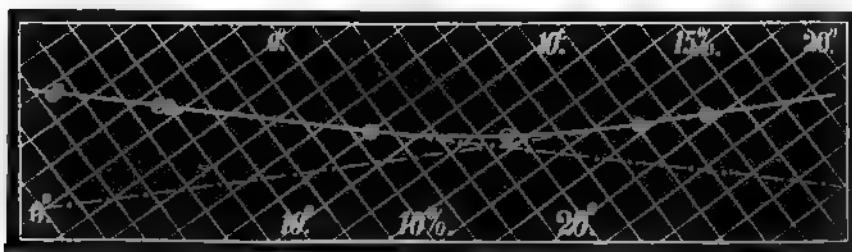


Fig. 2.

sein würde; zur Prüfung wurde ein Reagenzrohr mit Jodlösung in fester Kohlensäure abgekühlt, der Thermometer sank jedoch auf -63° , dann auf -96° , ohne daß eine Entfärbung der Lösung eintrat. Hier möchte ich bemerken, daß diese Lösung selbst bei -96° vollständig violett bleibt. Ich kann also die Beobachtung,¹ daß die violette Farbe der Jodlösungen bei sehr niedrigen Temperaturen in eine braune umschlägt, durchaus nicht bestätigen. Bei der Temperatur von -96° wird die Intensität der Farbe allerdings schwächer, die Farbe ist mehr rosa und die Lösung in gewisser Weise durchsichtig. Aber dies liegt nur an dem verminderten Jodgehalt, und dieselbe Farbe zeigt eine genügend verdünnte Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Im Anschluß an die erste Versuchsreihe wurden noch folgende Bestimmungen ausgeführt:

Bei -63°	enthalten	100 g gesättigter Lösung	1.262 g Jod.
„ -92°	„	100 g „ „	0.558 g „

Die vorstehenden Werte zeigen den allgemeinen Gang der Lösungserscheinungen schon vollkommen deutlich. Im Verfolg dieser Beobachtungen wurde eine zweite Reihe von Bestimmungen unternommen, welche die ersten Resultate durchaus bestätigten.

Zunächst folgende vier Bestimmungen bei sehr niedrigen Temperaturen:

Bei -94°	enthalten	100 g gesättigter Lösung	0.378 g Jod.
„ $-92\frac{1}{2}^{\circ}$	„	100 g „ „	0.391 g „
„ -87°	„	100 g „ „	0.440 g „
„ -80°	„	100 g „ „	0.509 g „

¹ Diese Zeitschr. 1, 113.

Das Kurvenbild dieser Zahlen ist folgendes:

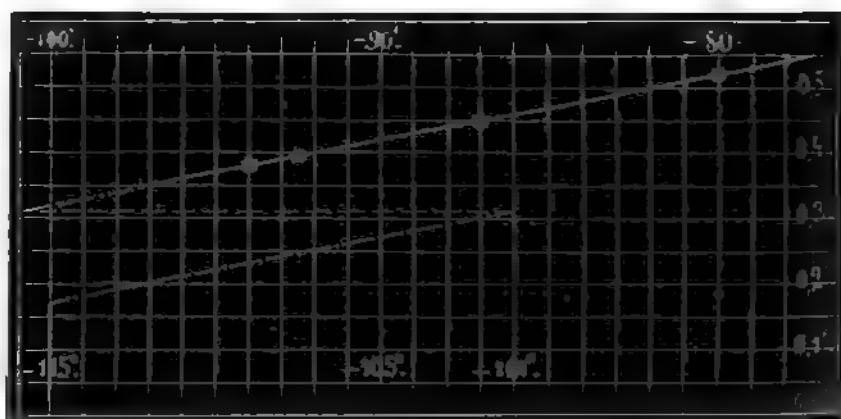


Fig. 3.

Die Kurve ist eine gerade Linie, welche verlängert die Temperaturaxe bei -132° schneidet. Nun wird aber der Schwefelkohlenstoff fest bei -115° .¹ Es ist also die Löslichkeit des Jod im Schwefelkohlenstoff beim Gefrierpunkt des letzteren, wenn auch schwach, so doch keineswegs völlig aufgehoben. Dies Ergebnis scheint mir im Widerspruch zu stehen mit den Schlüssen, welche ÉTARD² aus seinen Untersuchungen abgeleitet hat.

Nach den vorstehenden Zahlen berechnen sich die Löslichkeitskoeffizienten für Lösungen mit dem Intervall von 5° wie folgt:

		Temperatur Löslichkeit	
100 g gasförmiger Lösung enthalten bei	-100°	0.32 g	Jod
	- 95°	0.37 g	"
	- 90°	0.41 g	"
	- 85°	0.46 g	"
	- 80°	0.51 g	"
	- 75°	0.55 g	"

und im Anschluß hieran die nach den weiter unten folgenden Bestimmungen berechnete Tabelle:

¹ WRÓBLEWSKI UND OLSZEWSKI. GRAHAM-OTTO, *Anorg. Chem.* 4, 1553.

² *Compt. rend.* 115, 950.

Temperatur	Löslichkeit		Temperatur	Löslichkeit	
— 25°	3.47 g	Jod	15°	12.35 g	Jod
— 20°	4.14 g	„	20°	14.62 g	„
— 15°	4.82 g	„	25°	16.92 g	„
— 10°	5.52 g	„	30°	19.26 g	„
— 5°	6.58 g	„	36°	22.67 g	„
0°	7.89 g	„	40°	25.22 g	„
5°	9.21 g	„	42°	26.75 g	„
10°	10.51 g	„			

100 g gesättigter Lösung
enthalten bei:

Es ist zu bemerken, daß diese Werte, die der ÉTARD'schen
ähnungsweise entsprechen, von dem Prozentgehalt beträchtlich
unterschieden, und zwar ist dieser Unterschied um so größer, je stärker
die Konzentration der Lösung ist. Nichtsdestoweniger ist es leicht,
aus der vorstehenden Tabelle die Werte zu berechnen, welche der
ähnungsweise von GAY-LUSSAC entsprechen. Der Berechnung
dieser Tabelle war die folgende Beobachtungsreihe zu Grunde
gelegt:

Temperatur	Löslichkeit		Temperatur	Löslichkeit	
— 23°	3.970 g	Jod	0°	7.849 g	Jod
— 22 ³ / ₄ °	3.782 g	„	0°	7.844 g	„
— 22°	3.992 g	„	0°	7.733 g	„
— 22°	3.870 g	„	0°	7.742 g	„
— 20 ³ / ₄ °	4.053 g	„	2 ³ / ₄ °	8.617 g	„
— 20 ¹ / ₄ °	4.123 g	„	3 ¹ / ₂ °	9.492 g	„
— 18 ¹ / ₄ °	4.502 g	„	7 ¹ / ₂ °	9.867 g	„
— 16 ¹ / ₂ °	4.656 g	„	9 ³ / ₄ °	10.543 g	„
— 15°	4.825 g	„	12 ¹ / ₂ °	11.593 g	„
— 15°	4.728 g	„	32°	20.104 g	„
— 11°	5.342 g	„	36°	22.677 g	„
— 10 ¹ / ₂ °	5.587 g	„	40°	25.221 g	„
— 7°	6.122 g	„	42°	26.754 g	„
— 5°	6.592 g	„			
— 3°	7.129 g	„			

100 g gesättigter Lösung enthalten bei:

Diese ausgedehnte Beobachtungsreihe ergibt für die Zeichnung der Kurve eine ganze Anzahl von Punkten. Wir sehen sie in folgendem Liniensystem vereinigt:

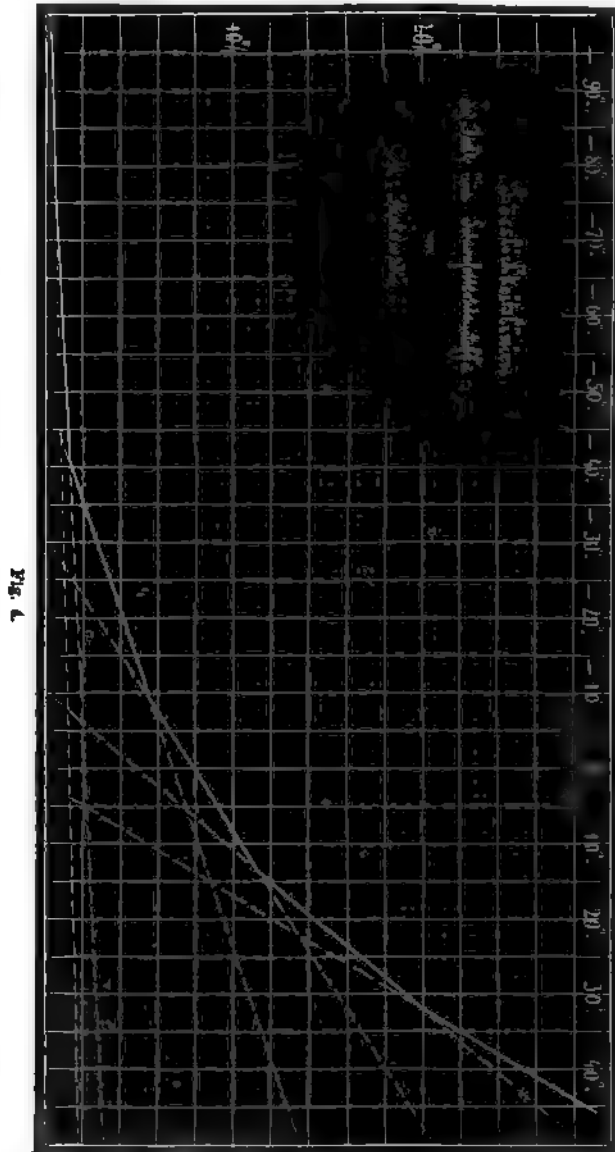


Fig. 4

Es ist noch zu bemerken, daß bei jedem Knick eine kurz gebogene Verbindungskurve beobachtet werden konnte.

Allgemeine Ergebnisse.

Da zwischen -25° und -75° nur eine Bestimmung gemacht wurde, mußte dieser Teil der Kurve durch ein nicht experimentell gewonnenes Stück ergänzt werden. Die wahrscheinliche Lage desselben ist in der Zeichnung angegeben. Die Löslichkeitskurve setzt sich dann also aus 6 Ästen und zwar geraden Linien zusammen, welche durch kleine gebogene Kurven verbunden sind. Die konvergierenden Flächen derselben sind alle nach derselben Seite gelegen.

Diese symmetrische Figur sieht einer Hyperbel ähnlich.

Abgesehen von den geraden Stücken, zeigt uns der Charakter der Kurve, daß der Vorgang der Auflösung des Jod sich an Intensität bei Temperaturunterschieden gerade so ändert, wie der rein physikalische Vorgang seiner Verdampfung. Thatsächlich aber existiert ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Erscheinungen. Der Vergleich der Verdampfung mit dem Vorgang der Auflösung wird uns keine direkte Erklärung für den Verlauf unserer Löslichkeitskurve geben können. Denn die Dampftension wächst regelmässig durch Steigerung der Temperatur — und können wir ein gleiches bei den Auflösungstensionen des Jod in Schwefelkohlenstoff erkennen? Sind die Löslichkeiten, welche ja indirekt diese Tensionen ausdrücken, einfache Funktionen der Temperaturen? Wie geht ihre Veränderung im einfachen Verhältniss zur Vermehrung oder Verminderung der Wärme bei sonst gleichbleibenden Bedingungen?

Nach den vorstehenden Beobachtungen müssen wir diese Fragen entschieden verneinen.

Schon die Struktur dieser Linie, — der prozentualen Zusammensetzung der Lösungen, — welche an verschiedenen Stellen gebrochen ist, zeigt uns, daß der rein physikalische Vorgang ohne Zweifel von einem Vorgang chemischen Charakters begleitet wird. Eine Vereinigung der Moleküle der Substanz mit denen des Lösungsmittels ist zu vermuten.¹ — Das Studium der Löslichkeit der Haloidsalze

¹ Bei stark exothermischen chemischen Verbindungen kommt die Temperatur, bei welcher die Verbindung entsteht, nicht in Betracht. Sie ist ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung. Bei anderen dagegen kennen wir mehrere bestimmte Verbindungen, die aus denselben Elementen gebildet werden, und ihre relative Beständigkeit gegenüber der Wärme ist eine verschiedene. Eine große Zahl bestimmter chemischer Verbindungen (sog. Molekularverbindungen) zeigen nun oft ganze Reihen von Stadien verschiedener Sättigung. Wir kennen endlich andere, welche auf der Grenze zwischen wahrer Verbindung und einfacher chemischer Addition stehen.

des Quecksilbers, sowie des Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt uns mit Sicherheit, daß die rein physikalische Seite des Lösungsvorganges bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen chemischen Individuen zu thun hat. Denn dieser Vorgang verläuft nicht kontinuierlich, sondern weist an gewissen Stellen Unterbrechungen auf, welche sich nur auf eine Änderung in den Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösender Substanz zurückführen lassen.¹

Schon der Umstand, daß ein Körper sich gewissermaßen seine Lösungsmittel auswählt, zwingt uns dazu, beim Studium der Lösungserscheinungen die chemische Seite dieses Vorganges zu berücksichtigen. Um in den gelösten Zustand zu übergehen, ruft ein Körper mit Notwendigkeit das Auftreten gewisser auswählender Kräfte chemischer Natur hervor, — aber, einmal gelöst, gehorchen seine Moleküle gleich denjenigen des Lösungsmittels rein physikalischen Gesetzen, welche die zerstreuten Moleküle des flüssigen Zustandes beherrschen.

Die größere oder geringere Analogie des Lösungsmittels und der in Lösung gehenden Substanz spielt jedenfalls im allgemeinen bei der Ursache eines Auflösungs Vorganges eine hervorragende Rolle und es ist ganz natürlich anzunehmen, daß in dem Falle, in welchem diese Analogie nicht vorhanden ist,² die Moleküle des

und deren Bestand wesentlich von der Temperatur und dem herrschenden Druck abhängig ist. Bei vielen Lösungen sind nun wahrscheinlich die anziehenden Kräfte, welche die Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz bedingen, derselben Art oder sogar noch schwächer, und der wahre Unterschied ist wohl nur der, daß in diesem Fall der eine Komponent flüssig ist und die Verbindung desgleichen. Die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung ändert sich daher mit der Temperatur, aber doch nicht immer in einer Art und Weise, die eine direkte Funktion der Temperatursteigerung ist, wovon man sich leicht auf den zahlreichen Löslichkeitskurven überzeugen kann.

¹ Das Jod krystallisiert aus seiner gesättigten Lösung in verschiedenen Formen, die sich alle von derselben primären Form ableiten lassen, diese gehört zum orthorhombischen System. Ferner scheint diese Krystallausbildung unabhängig von der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet (-80° bis $+25^{\circ}$), zu sein. (Vergleiche mit dem Vorhergehendem OSTWALDS *Allg. Chem.* 1060).

² Das Brom ist unlöslich in Wasser, gerade wie das Wasser unlöslich im Brom ist, aber sein Hydrat ist löslich, es wird also der Auflösung des Brom die Bildung seines Hydrates vorangehen (ALEXEJEFF, *Wied. Ann.* 28, 318). Ebenso ist das Kupfersulfat wahrscheinlich unlöslich in Wasser, aber seine Hydrate sind löslich, indessen zersetzen sich diese Hydrate oberhalb bestimmter Temperaturen und sogar in Gegenwart des Wassers und auch in Lösung selbst; der

Körpers, bevor sie in Auflösung gehen, sich an ein oder mehrere Moleküle des Lösungsmittels binden müssen; — denn hierdurch gewinnen sie an Ähnlichkeit nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch die Konstitution selbst und die molekulare Form dieser Molekülassociationen ist ja ein Analogon der flüssigen Molekülkomplexe des Lösungsmittels.

Warum z. B. löst sich das Quecksilberjodid, welches doch ein größeres Molekulargewicht als das Chlorid hat, bei einer höheren Temperatur schmilzt und viel schwerer flüchtig ist wie dieses, warum löst es sich unter sonst gleichen Umständen soviel leichter im Schwefelkohlenstoff als das Quecksilberchlorid. Und warum widersetzt sich ein anderes Salz, z. B. das Chlorkalium, jedem Lösungsversuch in dieser Flüssigkeit? Warum ist hier derselbe Raum, der dem Quecksilberjodid offen steht, für das Chlorkalium verschlossen und undurchdringlich? Warum endlich steigen die Löslichkeiten dieses Salzes nicht regelmässig mit der Temperatur, warum im Gegenteil erleidet der Wert des Löslichkeitskoeffizienten bei bestimmten Temperaturen plötzliche Änderungen?

Es lassen sich alle diese Fragen eben nur mit der Annahme erklären, daß der Raum, den der Schwefelkohlenstoff einnimmt, ein leerer Raum ist nur für die Moleküle dieses Körpers selbst, — welche zwischen ihren Analogen sich frei bewegen können; — und es wird wohl auch ein durchdringlicher Raum sein für einen jeden anderen Körper, dessen Moleküle im stande sind, sich mit denjenigen des Schwefelkohlenstoffes zu vereinigen, um Molekülkomplexe zu geben, welche den Molekülaggregaten dieser Flüssigkeit analog sind, ähnliche Eigenschaften und Bewegungen besitzen, und sich daher leicht in der Masse dieses Lösungsmittels verteilen können.

In dieser Weise erkläre ich mir, wie der rein physikalische Vorgang dieser Verteilung oder Diffusion erst erfolgen kann, nachdem ihm ein Vorgang wesentlich chemischer Natur vorangegangen ist.

Es scheint mir, daß beide Phänomene sich gegenseitig nicht ausschliessen, — sie sind sogar vereinbar und sie müssen in jedem Falle einer Auflösung zusammen stattfinden.

Von den Theorien der Lösungen, welche wir oben betrachtet haben, die chemische und physikalische Theorie, kann jede für sich, meiner Ansicht nach, keine genügende Erklärung für den Ver-

Löslichkeitskoeffizient nimmt daher oberhalb 105° ab und die Löslichkeitslinie neigt sich wieder zur Temperaturaxe. (ETARD, *Compt. rend.* 104, 1614.)

lauf der Löslichkeitskurve des Jod geben. Aber vereinigt, werden sie uns die beobachteten Thatsachen bei diesem besonderen, so einfach erscheinenden Lösungsfall, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, verständlich machen.

Ich möchte noch bemerken, daß die Löslichkeitskurve des Schwefels in Schwefelkohlenstoff in ihrem Verlauf der des Jod wahrscheinlich ziemlich ähnlich ist. Man kann sich dessen leicht mit Hilfe der Cossaschen Löslichkeitsbestimmungen¹ versichern.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Professor W. SPRING, welcher meinen Studien sein fortdauerndes Interesse zu teil werden läßt, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ GRAHM-OTTO, *Anorg. Chem.* 1, 537.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 23. April 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1894.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über den Grad der Affinität einiger unlöslicher unorganischer Basen,
von M. J. MJERS. (*Rec. trav. chim.* 12, 315—329.)

Die benutzte Methode beruht auf der Einwirkung von Ag_2O auf die wässerigen Salzlösungen bei 100° und der analytischen Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Salzes durch das Ag_2O . Die so ermittelte Affinität der einzelnen Basen stimmt jedoch mit der aus der elektrolytischen Dissoziation abgeleiteten keineswegs überein. Hofmann.

Über die Affinitätsgrößen der Basen, von G. BREDIG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 289—326.)

Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen,
von SVANTE ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 407—411.)

Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit, von G. BREDIG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 191—288.)

Wir heben aus dieser Arbeit vornehmlich die vom anorganisch-chemischen Standpunkte aus wichtigen Ergebnisse hervor, nämlich: Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Namhafte Unterschiede sind nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell. Für zusammengesetzte Ionen ist die Wanderungsgeschwindigkeit eine deutlich additive Eigenschaft, denn: Isomere Ionen wandern meist gleich schnell. Gleiche Änderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor. Doch treten häufig recht erhebliche konstitutive Einflüsse hinzu, denn metamere Ionen wandern sehr oft nicht gleich schnell. Letztere Verhältnisse beziehen sich naturgemäß bis jetzt nur auf organische Verbindungen.

Hofmann.

Über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid, von R. LÖWENHERZ. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 459—491.)

Über das Gesetz der Löslichkeit normaler Körper, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 118, 638—641.)

Über die gegenseitige Löslichkeit von Salzen, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 118, 709—713.)

Löslichkeit des sauren Kaliumtartarats bei Gegenwart anderer Salze, von A. A. NOYES und A. A. CLEMENT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 412—416.)

Die Wasserstoffionenspaltung bei dem sauren Kaliumtartarat, von A. A. NOYES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 417—418.)

Über die Dissoziation von Kaliumtrijodid in wässriger Lösung, von A. A. JAKOVKIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 539—542.)

Über die Bestimmung kleiner Dissoziationsspannungen speziell krystallwasserhaltiger Salze, von C. E. LINEBARGER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 500—508.)

Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck, von SVANTE ARRHENIUS. (*Pogg. Ann.* 51, 492—499.)

In einer früheren Abhandlung (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 90—92) hat Verfasser gezeigt, daß die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck von wässrigen Lösungen innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu erfüllt ist. Zu einem anderen Resultate ist DIETERICI (*Wied. Ann.* 50, 76) gekommen. Auf demselben theoretischen Wege wie DIETERICI gelangt nun Verfasser unter Benutzung eines zuverlässigeren Beobachtungsmateriales zur Bestätigung der eingangs erwähnten Beziehung. Hofmann.

Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen, von E. H. LOOMIS. (*Wied. Ann.* 51, 500—523.) Verbesserung des BECKMANN'schen Apparates.

Bemerkung zu der obigen Abhandlung von Herrn LOOMIS, von F. KOHLRAUCH. (*Wied. Ann.* 51, 524—528.)

Prüfung einiger neuer Gefrierpunktsbestimmungen, von SPENCER UMFREYVILLE PICKERING. (*Journ. chem. Soc.* 65, 293—312.)

Diskussion der zahlreichen Bestimmungen von PICKERING, LOOMIS, RAOULT und IONES, und Fortsetzung der Polemik gegen letzteren. Moraht.

Kryoskopische Untersuchung des Hydrates $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von R. LESPIÈRE. (*Bull. soc. chim.* [1894] [3] 11, 71—76.)

Verfasser will die Verwendbarkeit der Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen feststellen und zu dem Zwecke ermitteln, ob bei Zusatz der gelösten Körper das Schwefelsäurehydrat sich als chemische Verbindung verhält, oder ob, wie bei Molekularverbindungen, eine Dissoziation eintritt und dadurch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung variiert. Versuche mit Eisessig, Brenzweinsäure und Harnsäure ergaben für das Schwefelsäurehydrat eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 48° . Diese empirisch gefundene Zahl stimmt mit der theoretisch berechneten Konstanten gut überein wenn man die von BERTHELOT angegebene latente Schmelzwärme des Schwefelsäurehydrates = 31.7 (*Mec. Chim.* 423) als richtig annimmt, die eine Gefrierpunktserniedrigung von 49.5° ergibt, während die von PICKERING (*Proceed.* 1891) gefundene Zahl 39.9° zu einer Konstanten 39.3 führen würde. Rosenheim.

Über die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure, von H. C. JONES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 419—436.)

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser und Schwefelsäure an reiner Essigsäure hervorbringen, spricht für die Existenz der beiden Hydrate $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ersteres ist in der Essigsäurelösung anzunehmen, wenn zu 26.335 g $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und 0.758 g H_2O die dem Wasser äquivalente Menge Schwefelsäure trifft. Wird nur $\frac{1}{10}$ der obigen Schwefelsäuremenge verwandt, so kommt das zweite Hydrat zu stande. Aber selbst bei 37 Äquivalent H_2O auf 1 Äquivalent SO_4M_2 sprechen die Versuche noch nicht für die Bildung wasserreicherer Hydrate. In sehr verdünnten Lösungen in Essigsäure sind die Schwefelsäurehydrate unbeständig. Die Existenz von Alkoholhydraten konnte in Essigsäurelösung nicht nachgewiesen werden.

Hofmann.

**Löslichkeitsisotherme von Quecksilber und Natriumchlorid in Essig-
äther**, von C. E. LINERARGER. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] 16, 114—120.)

Verfasser bestimmt sowohl die Löslichkeit der einzelnen Salze bei verschiedener Temperatur wie die der Salzgemische bei konstanter Temperatur. Die Versuche werden in Kurven eingetragen, in denen die Anzahl Moleküle HgCl_2 , die in 100 Teilen des Äthers sich gelöst haben, als Abscissen, die entsprechenden Mengen NaCl als Ordinaten aufgetragen sind. Hierbei zeigt sich, daß zwischen den Abscissen 12 und 16 je zwei Ordinaten vorhanden sind, daß mithin bei dieser Konzentration für Quecksilber zwei verschieden gesättigte Lösungen auf Zusatz von Chlornatrium bestehen. *Rosenheim.*

**Die Zusammensetzung wässriger Salzlösungen nach den Brechungs-
exponenten**, von P. BARY. (*Compt. rend.* 118, 71—73.)

Beiträge zur Kenntnis der photochemischen Wirkung in Lösungen, von M. ROLOFF. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 327—365.)

**Bemerkungen zu Herrn PASCHENS Abhandlung: „Über die Emission er-
hitzter Gase“**, von E. PRINGSHEIM. (*Wied. Ann.* 51, 441—447.)

**Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn E. PRINGSHEIM über das
„KIRCHHOFFSche Gesetz und die Strahlung der Gase“**, von O. BÜRG.
(*Wied. Ann.* 52, 205—206.)

Der Versuch PRINGSHEIMS (*Wied. Ann.* 45, 428 und 49, 347) erscheint dem Verfasser nicht ganz einwandfrei, indem der bei der Reduktion des Na_2CO_3 durch Wasserstoff gebildete Wasserdampf das bei der Unterbrechung der Reduktion eintretende augenblickliche Zurückgehen der Spektralreaktion des Na erklärbar macht. Man braucht demnach hieraus nicht zu schließen, daß Natriumdampf bei den uns zu Gebote stehenden Flammentemperaturen an sich nicht leuchtend sei, sondern nur, daß es während der chemischen Umsetzung das Spektrallicht emittiere. *Hofmann.*

Die Leuchtkraft von Gasen, von ARTHUR SMITHELLS. (*Phil. Mag.* [5] 37, 245 bis 259.)

Die Versuche sprachen eher gegen als für die Annahme, daß Natriumsalze bei Einführung in die Flamme durch die Hitze unter Freiwerden von Metall dissoziieren; auf rein chemischem Wege ist die Reduktion zu Metall schwer erklärbar. Allerdings kann man sich einen derartigen Zerfall in Metall im Sinne der ARRHENIUSschen Hypothese der Ionendissoziation vorstellen; einen direkten oder indirekten Beweis, daß das Natriumspektrum eine Wirkung von Ameton ist, giebt es jedoch nicht. *Moravt.*

Über ein Gesetz der Kerzenflammen, von P. GLAN. (*Wied. Ann.* 51, 584 bis 590.)

Die Leuchtkräfte der untersuchten Stearin-, Paraffin- und Wachskerzen verhielten sich wie die Volumina der hellleuchtenden Teile ihrer Flammen; oder gleich große Raumteile der Flamme verschiedener Kerzen strahlen gleich viel Licht aus. Der wahrscheinlichste Wert der Leuchtkraft eines Kubikcentimeters einer Kerzenflamme ergibt sich zu 1.4352, ausgedrückt durch die mittlere Leuchtkraft einer Walratkerze von 0.7035 ccm Flammenvolumen. *Hofmann.*

Das Linienspektrum des Sauerstoffes, von M. EISE. (*Wied. Ann.* 51, 747 bis 760.)

Mit großer Sorgfalt wurde das elementare Linienspektrum des Sauerstoff, welches beim Durchschlagen starker Funken durch das Gas unter Atmosphären-

druck entsteht, photographisch aufgenommen. Scharf wurden die Aufnahmen jedoch nur bis zur Wellenlänge 4710. Von da bis $\lambda = 2434$ liegen im ganzen 93 Linien, von wenigen ganz schwachen, neu hinzugekommenen abgesehen, übereinstimmend mit SCHUSTERS Messungen. (*Phil. Trans. R. S.* 1, 1879.)

- Eine Wiederkehr gleicher Schwingungsdifferenzen in charakteristischen Gruppen, wie sie KAYSER und RUNGE für verschiedene Metallspektren nachgewiesen haben, liefs sich nicht wahrnehmen. Ein Vergleich mit dem Sonnenatlas von ROWLAND ergab, dafs im Sonnenspektrum das elementare Linienspektrum des Sauerstoffs fehlt. Da jedoch in einem Gemisch das Spektrum eines Gases gegen das der metallischen Dämpfe immer zurücktritt, andererseits nach SCHUSTER auf der Sonne nicht die Linien des elementaren, sondern des zusammengesetzten Linienspektrums des Sauerstoffs auftreten, so darf aus obigem noch nicht der Schluss gezogen werden, dafs Sauerstoff auf der Sonne nicht vorkommt. *Hofmann.*
Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren, von H. KAYSER und C. RUNGE. (*Wied. Ann.* 52, 114—118.)

Verfasser bestätigen nach neuer Durchsicht ihrer photographischen Aufnahmen der Linienspektren von Mg, Sr, Zn, Cd die von RYDBERG (*Wied. Ann.* 50, 625) in der Anordnung der Linien gefundenen Gesetzmässigkeiten. Bei Mg erscheint ihnen jedoch der Unterschied der Intensität von $\lambda = 4352$ und 4167 zu gross, als dafs sie zu aufeinanderfolgenden Gliedern einer Serie gemacht werden könnten. Im Zinkspektrum konnten sie die dritte Linie bei $\lambda = 2801$ nicht wahrnehmen. *Hofmann.*

Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren, von J. R. RYDBERG. (*Wied. Ann.* 52, 119—131.)

Der Vergleich zwischen den Spektren von Calcium und Strontium spricht dafür, dafs ein einziges System von Schwingungen existiert und auch für die Möglichkeit, alle Linien eines Spektrums in eine einzige Formel zusammenfassen zu können. Verfasser hält es für sehr wahrscheinlich, dafs es bei jedem Grundstoffe nur ein einziges Spektrum giebt, während die Intensitäten der Serien und der speziellen Linien mit der Temperatur und der Dichte des glühenden Gases in ähnlicher Weise wie die Obertöne eines Klanges wechseln. *Hofmann.*

Über das Atomrefraktionsvermögen einiger Elemente, von A. GHIRA. (*Atti R. Acc. Lincei* 1894, 8, 297.)

Verfasser veröffentlicht einstweilen seine Untersuchungen über das Refraktionsvermögen des Quecksilbers, und fand gleich GLADSTONE (*Phil. Transact.* [1870], 16, 1) sehr verschiedene Werte, je nach den Verbindungen ($\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, HgNO_3), die er zur Untersuchung benutzte, ohne dafs sich gesetzmässige Beziehungen in diesen Abweichungen hätten finden lassen. GLADSTONE stellte als mittleren Wert für das Atomrefraktionsvermögen des Quecksilbers 20.2 auf, GHIRA fand im Mittel 20.72. *Sertorius.*

Über das Atomrefraktionsvermögen einiger Kohlenstoffverbindungen, von R. NASINI und F. ANDERLINI. (*Atti R. Acc. Lincei* [1894], 8, 49.)

Dynamische Theorie des Elektrizität- und Lichtmediums, von JOSEPH LARMOR. (*Proc. Roy. Soc.* 54, 438—461.)

Studien zur VOLTaschen Kette, von H. M. GOODWIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 577—656.)

Von hervorragendem anorganischen Interesse ist der im dritten Teile der Abhandlung angegebene Weg zur Bestimmung der Löslichkeit sehr schwer löslicher

Verbindungen, z. B. von AgCl, AgBr, AgJ, TlBr. Hierbei muß aber stets das dem untersuchten Salze zu Grunde liegende Metall als Elektrode verwandt werden, wie beispielsweise in der Kette: Ag | xAgNO₃ | AgCl in xKCl | Ag. Die Berechnung geschieht nach der Formel $s(\text{Löslichkeit}) = \frac{p_1}{\sqrt{\varphi}}$, wo $\varphi = e \frac{E}{C}$ und p_1 die Kon-

zentration der Silberionen in der Silbernitratlösung, E die elektromotorische Kraft dieser Kette sind, C als Konstante aber für 25° den Wert 0.0256 hat. Für die Fälle von Löslichkeit, welche von 0.001 normal bis 1×10^{-5} normal liegen, giebt Verfasser der Löslichkeitsbestimmung nach der Leitfähigkeitsmethode (Kohlrausch und Rose, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 324 und Holleman, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 125) den Vorzug; für noch schwerer lösliche Salze jedoch ist die neue elektromotorische Methode allein anwendbar. *Hofmann.*

Studium über die Polarisierung auf einem dünnen Metallblättchen im Voltameter, Teil II, von JOHN DANIEL. (*Phil. Mag.* [5] 37, 288—300.)

Über die Bildung schwimmender Metallblätter durch Elektrolyse, von F. MYLIUS und O. FROMM. (*Wied. Ann.* [1894], 51, 593—621.)

Viele Metalle, wie Zn, Fe, Co, Cd, Cu, Ag, Sb können sich bei der elektrolytischen Abscheidung an der Oberfläche ihrer Salzlösungen in schwimmenden zusammenhängenden Blättern ausbreiten. Hierzu ist erforderlich das Vorhandensein einer mit Wasser nicht mischbaren Verunreinigung, wie Terpentinöl, Benzol, Petroläther etc. und die Gegenwart chemisch wirkender Stoffe, wie Sauerstoff, Schwefel oder Halogene. Setzt man Chloroform zu einer Zinksulfatlösung, so scheidet sich das Zink unterhalb der Lösung auf der Schicht zwischen Chloroform und Salzlösung ab. Schwebende Tropfen aus Chloroform und Benzol werden an ihrer Oberfläche hülsenartig überzogen. Häufig beobachtet man an den schwimmenden Blättern während des Stromdurchganges eine Spannung, welche bei Stromunterbrechung aufhört und anscheinend von der Potentialdifferenz abhängig ist wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei seiner Polarisierung. Außer obengenannten Metallen können sich auch stromleitende Oxyde und Sulfide an der Grenzfläche ausbreiten, so z. B. die niedrigen Oxydationsstufen des Silbers und des Cadmiums, das Bleisuperoxyd, das Kupfersulfür. *Hofmann.*

Über Kupferelektrolyse im Vakuum, von WILLIAM GANNON. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 66—83.)

Die Untersuchung ergibt: 1. Bei zwei Kupfervoltametern, welche frisch bereitete neutrale Kupfersulfatlösung enthalten, von denen die eine sich unter vermindertem Druck befindet, ist der KupfERNIEDERSCHLAG im teilweisen Vakuum (bei gleichem Strom, Dichte und Wärmegrad) größer als bei Atmosphärendruck; indes ist der relative Unterschied nicht konstant. 2. Bei Zusatz von etwas freier H₂SO₄ zur Lösung unter Luftdruck ist der prozentische Unterschied konstanter und höher als bei 1. 3. Säurezusatz zu beiden Voltametern macht die prozentische Differenz innerhalb der Versuchsfehler konstant. *Moraht.*

Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht, von W. NERNST. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 531—536.)

Primäre oder sekundäre elektrolytische Wasserzersetzung? von M. LE BLANC. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 163—173.)

Über reines Wasser, von F. KOHLRAUSCH und AD. HEYDWEILLER. (*Math. naturw. Mitteil. aus den Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin* [1894], 97—110.)

KOHLRAUSCH hat schon früher das reinste zu erhaltende Wasser untersucht (*Akad. Berichte* [1884], 961) und dafür eine Leitfähigkeit von $0,25 \cdot 10^{-10}$ bei 18° (Quecksilber als Einheit genommen) gefunden. Die Untersuchung hatte damals mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, daß das Leitvermögen sich rasch änderte infolge von Verunreinigungen, welche das Wasser aus den Glaswänden oder Elektroden des Gefäßes, in welchem es im Vakuum destilliert wurde, aufnahm. Die bessere der damals gebrauchten Destilliervorrichtungen hat nun seitdem zehn Jahre lang mit Wasser gefüllt gestanden und ist in dieser Zeit so ausgelaugt, daß Wasser in dem Gefäß während eines Tages sein Leitvermögen um weniger als $0,01 \cdot 10^{-10}$ änderte. Es gelang dem Verfasser nun bei Wiederholung der Versuche unter Anwendung zahlreicher neuer Vorsichtsmaßregeln ein Wasser zu erhalten, dessen Leitfähigkeit bei 18° $0,0404 \cdot 10^{-10}$ betrug. Für die zahlreichen interessanten Beobachtungen und Ableitungen in dieser Arbeit, die von ausschließlich physikalischem Interesse sind, muß auf das Original verwiesen werden.

Rosenheim.

Die Dissoziationswärme in der elektrochemischen Theorie, von H. EBERT. (*Wied. Ann.* [1893], 50; 255—260.)

Bekanntlich hat H. v. HELMHOLTZ gezeigt, daß wir uns jede Valenzstelle mit einem elektrischen Minimalquantum der „Valenzladung“ behaftet denken müssen, so daß die chemischen Affinitäten wesentlich bestimmt sind durch die elektrostatischen Wechselwirkungen dieser elementaren Ladungen, welche an den körperlichen Atomen der verschiedenen Arten haften. Die Größe des elektrischen Elementarquantums ergibt sich nun zu $e = 1,29 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2; \text{ g}^{1/2}; \text{ sec}^{-1}$. Die Arbeit, welche geleistet wird, wenn die Valenzladungen aus der Entfernung, die sie im Molekül im Mittel von einander haben, in solche Entfernung gebracht werden, daß sie nicht mehr auf einander wirken, ist $a = Ze^2(1/2d) \text{ Ergs}$. Der Moleküledurchmesser d für Wasserstoff ergibt sich zu $d = 10^{-8} \text{ cm}$. Z die Zahl der Moleküle für molekulare Gewichtsmenge ist für Gase $= 1,3 \cdot 10^{24}$. Daraus folgt $a = 4,3 \cdot 10^{12} \text{ Ergs}$. Nun ist die Dissoziationsarbeit für Wasserstoff aus direkten kalorimetrischen Messungen abgeleitet $= 1,1 \cdot 10^{12} \text{ Ergs}$ für Joddampf (nach BOLTZMANN aus dem Gang der Dissoziation mit der Temperatur berechnet) $= 1,2 \cdot 10^{12} \text{ Ergs}$. Aus dieser Übereinstimmung hinsichtlich der Größenordnung läßt sich nun schließen, daß die gesamte zur Dissoziation des Wasserstoff- und Jodmoleküles nötige Arbeit zur Überwindung der rein elektrischen Anziehungskräfte der Valenzladungen verwendet wird, daß also chemische Kräfte (im engeren Sinne) nur verschwindend klein sein können gegenüber den elektrischen Kräften.

Hofmann.

Bestimmung des Einflusses des Drucks auf die spezifische Wärme, gemessen unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur, von P. DE HEEN. (*Bull. ac. belgique* 64 [3], 27, 232—240.)

Anhang zur Mitteilung: Das mechanische Wärmeäquivalent, von E. H. GRIFFITHS. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 23—26.)

Die früher (*Diese Zeitschr.* 4, 386 R.) gefundene Zahl wird durch neuere Bestimmungen auf $J = 4,1982 \times 10^7$ berichtigt.

Moravt.

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, von M. BODENSTEIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 56—127.)

In einer ausführlichen Abhandlung berichtet BODENSTEIN über das Verhalten des Jodwasserstoffs in der Hitze, nachdem früher schon kurz über diesen Gegenstand in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2603 (vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 77 R.) Mitteilung gemacht war. Selbst bei 100° läßt sich bei genügend langer Dauer der Versuche (90 Tage) eine wenn auch geringe Zersetzung des Gases in J und H nachweisen. Daß es sich bei dieser Zersetzung um eine inverse Reaktion handelt, wurde dadurch bewiesen, daß bei der Temperatur des siedenden Schwefels und Quecksilbers je derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wurde, wenn HJ oder ein entsprechendes Gemenge von H und J erhitzt wurden. Die Gleichgewichtszustände sind ferner noch für 6 andere Temperaturen ermittelt worden. Die Geschwindigkeitskonstante C bei der Temperatur des siedenden Schwefels ergab sich bei der Zersetzung wie bei der Bildung (aus H + J) annähernd gleich, nämlich = 0.344, resp. 0.365. Die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der aus Zeitversuchen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ist bei Zugrundelegung der Gleichung $\text{HJ} \xrightleftharpoons{\leftarrow} \text{H} + \text{J}$ besser als bei Anwendung der molekularen Gleichung $2\text{HJ} \xrightleftharpoons{\leftarrow} \text{H}_2 + \text{J}_2$. Jedoch steht die Zersetzung des Jodwasserstoffes mit den Gesetzen der Thermodynamik in Widerspruch, wie z. B. daraus erhellt, daß die Zersetzung (in Bezug auf den Gleichgewichtszustand) mit steigendem Druck zunimmt, anstatt vom Druck unabhängig zu sein. Die Annahme einer Dissoziation der Jodmoleküle, die bei den Versuchstemperaturen (Maximum 518°) freilich noch sehr gering sein müßte, hebt zwar den eben genannten Widerspruch, würde jedoch für C', die Konstante der Geschwindigkeit, bei den Zeitversuchen einen veränderlichen Wert erfordern, was den beobachteten Thatsachen widerspricht. Von hervorragendem Interesse ist nun das Folgende. Die Zersetzung des Jodwasserstoffes geht bei niedriger Temperatur unter Wärmeentwicklung vor sich, THOMSEN giebt für die Wärmetönung der Verbindung von festem Jod mit Wasserstoff bei 18° — 6100 Cal. an. Verfasser aber fand, daß die Zersetzung mit steigender Temperatur zunimmt, von 0.1601 bei 320° bis 0.2363 bei 518°. Das Gleichgewicht zweier Systeme aber verschiebt sich nach VAN'T HOFF mit fallender Temperatur gegen dasjenige System hin, dessen Bildung unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Es muß daher bei den erwähnten Temperaturen die Bildungswärme des Jodwasserstoffes positiv sein. Zwischen diesen Temperaturen mit positiver und denen mit negativer Bildungswärme muß nun eine existieren, bei welcher die Bildungswärme gleich 0 ist. Dieser Punkt muß dadurch ausgezeichnet sein, daß die Menge zersetzten Gases ein Minimum wird: denn oberhalb dieses Punktes nimmt die Zersetzung zu mit steigender, unterhalb desselben mit fallender Temperatur. Dieser Punkt liegt nun bei 320°.

Hofmann.

Das Gewicht eines Liters normaler Luft, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 117, 1072—1074.)

Da der Sauerstoffgehalt der Luft nicht vollkommen konstant ist, und das Gewicht eines Liters Luft Schwankungen bis zu 0.1 mg unterliegt, so läßt sich die Dichte eines Gases auf Luft bezogen nicht genauer bestimmen als auf $\frac{1}{10000}$. Es würde sich daher empfehlen die Gasdichten auf Stickstoff zu be-

ziehen. Derselbe ist leicht rein zu erhalten und gehört zu den am schwersten kondensierbaren Gasen. Wasserstoff ist wegen der großen Fehler, welche geringfügige Verunreinigungen mit Luft verursachen, ungeeignet, während diese Fehlerquelle beim Stickstoff, dessen Dichte der der Luft nahe liegt, ohne Bedeutung ist.

R. J. Meyer.

Die Dichten gesättigter Dämpfe und ihre Beziehungen zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel, von F. M. RAOULT.

(*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 187—190.)

Früher (*Compt. rend.* 24. Febr. 1890) hat Verfasser gezeigt, daß in der bekannten Formel für die Dampfdruckverminderung $K = \frac{f-f'}{f} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{M_1}{M}$ die Größe

K das Verhältnis $\frac{d'}{d}$ zwischen der wirklichen Dampfdichte d' und der theoretischen d unter gleichen Umständen darstellt. In vorliegender Abhandlung wird die Richtigkeit dieses Ausdrucks weiter begründet.

Hofmann.

Über die Beziehungen zwischen der Zähigkeit (inneren Reibung) von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur, von T. E. THORPE u. J. W.

RODGER. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 148—159 u. *Chem. News* 69, 123—125, 135—136.)

Über die kinetische Bedeutung der Dissipationsfunktion, von L. NATANSON.

(*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 437—444.)

Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen“, von

F. W. KÜSTER. 1. Mitteilung: Das Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 445—458.)

**Über graphochemisches Rechnen, Teil VII: Über tote Räume im grapho-
prozentischen Felde, mit besonderer Berücksichtigung der Kalk-
natrongläser**, von E. NICKEL. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 366—372.)

Schmelzbarkeit isomorpher Salzgemische, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 118, 350—352.)

Als isomorph werden Salze betrachtet, welche, wie die Karbonate und die Sulfate von K und Na, die Chromate und Sulfate von K und die Chloride von K und Na in jedem Verhältnis gemischt zusammen krystallisieren. Solche Gemische wurden geschmolzen und beim Erkalten die Temperaturen bestimmt, bei denen die ersten Krystalle erschienen. Die Resultate werden in Kurven graphisch dargestellt.

R. J. Meyer.

Schmelzbarkeit isomorpher Gemische einiger Doppelkarbonate, von

H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 118, 415—418.)

Die Karbonate von Kali und Natron geben mit den Karbonaten von Kalk, Baryt und Strontian beim Zusammenschmelzen gut krystallisierende Doppelsalze. Die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen derselben (s. voriges Referat) wurden durch Kurven dargestellt. Bei allen Gemischen, deren Isomorphismus sich feststellen ließ, verlaufen diese Kurven absolut kontinuierlich ohne Knickung.

R. J. Meyer.

Über die Schmelzbarkeit von Salzgemengen, von LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 118, 800—803.)

Am Kalium-Lithiumkarbonat und borophosphorsaurem Natron wird gezeigt, daß die Schmelzpunktskurve sich aus drei einzelnen Teilen, die je den einzelnen Komponenten und dem Doppelsalze zukommen, zusammensetzt, in gleicher Weise wie dieses bei der Krystallisation wässriger Salze der Fall ist.

Friedheim.

Die chemischen Klassifikationen und Symbole im Altertum und Mittelalter, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 1, 259—272.)

Die Chemie und das Problem der Materie, von J. WISLICEWUS. (*Naturw. Rundschau* [1894], 9, 185—189.)

Referat über die im Oktober 1893 von WISLICEWUS gehaltene Rektoratsrede.
Rosenheim.

Anorganische Chemie.

System der Atomgewichte, von G. HINRICHS (*Compt. rend.* 117, 1075—1078.)

Verf. hält die Wasserstoffeinheit als Grundlage der Atomgewichte für durchaus unbrauchbar, verwirft überhaupt jedes gasförmige Element als Einheit. Es sei eine derartige Grundlage ebenso ungeeignet, wie etwa die Normierung eines Meterstabes aus Gummi als Masseinheit. Die einzige Substanz, welche den von HINRICHS gestellten Bedingungen entspricht, ist der Diamant, dessen Atomgewicht gleich 12 angenommen wird, wonach auf Grund der Bestimmungen von DUMAS $O = 16$ ist.

R. J. Meyer.

Über die exakten Atomgewichte, ausgehend vom Silber als Normalsubstanz, von G. HINRICHS. (*Compt. rend.* 118, 528—531.)

HINRICHS kritisiert in Fortsetzung seiner früheren Veröffentlichungen (*Diese Zeitschr.* 4, 388—389, R. und 5, 293) die Atomgewichtsbestimmungen der Elemente, die STAS und DUMAS vom Silber ausgehend berechnet haben. Nach seiner Grenzmethode ergeben sich die Werte $Cl = 35.5$, $Br = 80$, $J = 127$, $S = 32$.

Rosenheim.

Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs, von J. THOMSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 398—406.)

Aus dem Verhältnis der Molekulargewichte des Ammoniaks und des Chlor-

wasserstoffs: $\frac{NH_3}{HCl} = r$ ergibt sich das Atomgewicht des Wasserstoffs zu

$H = \frac{rCl - N}{3 - r}$. r wurde $= 0.467433$ gefunden. Setzt man nach STAS $Cl = 35.457$

und $N = 14.044$, so folgt $H = 0.9989$. Setzt man aber $N = 14.0410$, wie es von OSTWALD berechnet ist, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs genau gleich der Einheit.

Hofmann.

Über den wahrscheinlichsten Wert der aus den von STAS durchgeführten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte, von J. THOMSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 726—735.)

Verhalten der beständigen Oxyde bei hohen Temperaturen, Teil II, von A. A. READ. (*Journ. chem. Soc.* 65, 313—315.)

Als beständig erwiesen sich CaO , SrO , BaO , MgO , ZnO , CdO , Al_2O_3 , In_2O_3 , Di_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 (sehr geringer Verlust), PbO , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 und WO_3 . Sb_2O_3 liefert zunächst Sb_2O_4 und über 775° Sb_2O_5 ; V_2O_5 geht in der Hitze in Sesquioxyd über, welches sich beim Erkalten zu blauem Tetroxyd oxydiert. Fe_2O_3 liefert schliesslich völlig Fe_3O_4 ; Co_3O_4 wird zu Metall reduziert, welches sich beim Erkalten teilweise oxydiert; ähnlich, nur leichter, zersetzt sich Ni_2O_3 . MoO_3 verflüchtigt sich unter teilweiser Reduktion, während UO_3 ein U_2O_5 liefert.

Moraht.

Beständigkeit der Oxyde im Lichte des periodischen Systems, von G. H. BAILEY. (*Journ. chem. Soc.* 65, 315—320.)

Verf. zieht für die geraden Reihen die Schlüsse: 1. In den Vertikalreihen wächst die Beständigkeit der Oxyde mit dem Atomgewicht. Ausnahme Uran. 2. Horizontal sinkt in diesen Reihen die Beständigkeit der Oxyde von links nach rechts, d. h. mit dem Atomgewicht. Für die ungeraden Reihen ergibt sich: 1. In den Vertikalreihen sinkt die Beständigkeit der Oxyde mit steigendem Atomgewicht. 2. Horizontal wächst in diesen Reihen die Beständigkeit von Gruppe 1—4 und sinkt von 4—7; Ausnahme Bleioxyd. In Bezug auf Peroxyde gelangt BAILEY zu den Schlüssen: 1. In den geraden vertikalen Reihen wächst die Verwandtschaft zum Sauerstoff mit dem Atomgewicht. 2. Horizontal sinkt in den geraden Reihen die Verwandtschaft zum Sauerstoff von links nach rechts. 3. Bei den ungeraden Reihen wächst vertikal die Neigung zur Peroxydbildung in geringerem Grade mit dem Atomgewicht des positiven Elementes, während 4. horizontal die Verwandtschaft zum Sauerstoff von links nach rechts noch schwächer zunimmt.

Moravt.

Flüssige atmosphärische Luft, von J. DEWAR. (*Chem. News* 69, 29—33, 39—40.)

Zur Untersuchung flüssiger Luft und flüssigen Sauerstoffs dienten Gefäße, welche konzentrisch von anderen, möglichst evakuierten Gefäßen umgeben waren. Durch Bedecken des inneren Gefäßes mit einer blanken Silberschicht wurde die Wärmezufuhr von außen noch mehr vermindert, worauf durch Messung des verdampfenden Sauerstoffs bei wechselnden Temperaturen die Wärmestrahlung als nahezu proportional dem Kubus der absoluten Temperatur gefunden wurde. Die zusammen mit Prof. J. A. FLEMING angestellte Untersuchung über das elektrische Leistungsvermögen von Metallen, Legierungen und Kohle bei niederen Temperaturen (bis -200°) ergab, daß absolut reine Metalle beim absoluten Nullpunkt keinen Widerstand ausüben, während sich der Widerstand von Legierungen nur wenig ändert. Bei Kohle wächst die Leitfähigkeit mit der Temperatur; der Widerstand scheint bei der Temperatur des elektrischen Bogens gleich Null zu sein. Als Brechungsindex flüssiger Gase wurde gemeinsam mit Prof. LIVEING gefunden für Sauerstoff 1.2236, für Äthylen 1.3632 und für Stickoxydul 1.3305. Evakuiert man ein von einem Mantel umgebenes, mit flüssigem Sauerstoff gefülltes Gefäß, so verflüssigt sich die im Mantel befindliche Luft und tropft zu Boden. Flüssige Luft siedet bei -190° C. und entwickelt zunächst reinen Stickstoff, der um 10° niedriger siedet als Sauerstoff, und zuletzt reinen Sauerstoff, wobei die Farbe von Blafsblau zu Tiefblau übergeht. Bringt man ein Gefäß mit flüssiger Luft in flüssigen Sauerstoff und evakuiert dasselbe, so erstarrt die Luft zu einem klaren durchsichtigen Eis. Stickstoff bildet eine weiße Krystallmasse, während Sauerstoff sich nicht erstarren ließ. Über reinem, trockenem, flüssigem Sauerstoff von -200° C. erlischt ein glimmender Holzspan; beim Eintauchen einer galvanischen Säule aus Kohle und Natrium hört der Strom fast momentan auf. Brennender Schwefel brennt weiter, scheint sich also auch bei gänzlichem Wasserausschluß mit Sauerstoff verbinden zu können. Alkohol erstarrt auf flüssigem Sauerstoff sofort zu einem harten durchsichtigen Eis, welches sich, am Platindraht in die Bunsenflamme gebracht, nicht entzündet, sondern schmilzt und abfällt.

Moravt.

ber das in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffhyperoxyd, von ILOSVAY VON NAGY ILOVA. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 920—925.)

Antwort auf die Abhandlung von EM. SCHÖNE (*Diese Zeitschr.* 6, 196 R.): Verf. hält es nicht für erwiesen, daß Ozon und Wasserstoffhyperoxyd Bestandteile der Luft bilden. *Moraht.*

ber die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes in der Atmosphäre, von A. BACH. (*Mon. scient.* [1894], [4] 8, 240—243.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 333, Ref.

ber die Bedingungen der Aufnahme und Bindung des Hydratwassers der anorganischen Salze, von B. KOSMANN. (*Berg - Hüttenm. Ztg.* [1893], 52, 429—434, 461—464.)

Verf. weist auf die Verkehrtheit der bisherigen Unterscheidung zwischen Kristallwasser und Konstitutionswasser hin und zeigt, daß nur unter Berücksichtigung der thermochemischen Gesetze und Größen die Regeln erkannt werden könnten, nach welchen die Aufnahme und Bindung des Wassers erfolge. *Rosenheim.*

Molekulargewichte, von W. RAMSAY. (*Chem. News* 69, 51—54.)

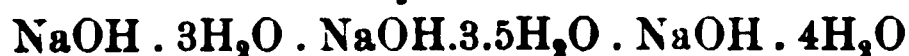
Physikalisch-chemische Ableitung der Molekulargrößen von Gasen, gasförmigen Salzen und Flüssigkeiten. RAMSAY fand für Alkohol von gewöhnlicher Temperatur die Formel $(C_2H_5O)_2$, für Wasser nahe am Gefrierpunkt $(H_2O)_4$, Salpetersäure $(HNO_3)_2$ und für Schwefelsäure zwischen 10 und 130° $(H_2SO_4)_{32}$, 280° $(H_2SO_4)_3$. *Moraht.*

Molekülformeln einiger Flüssigkeiten, bestimmt durch ihre molekulare Oberflächenenergie, von EMILY ASTON und WILLIAM RAMSAY. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 167—174.)

Es ergibt sich, daß Phenol wie Alkohole in flüssigem Zustande komplexe Moleküle bilden, welche bei Temperatursteigerung dissoziieren, daß Brom bei höherer Temperatur Br_2 liefert. Salpetersäure, wie oben erwähnt, aus $(HNO_3)_2$, Schwefelsäure jedoch wahrscheinlich aus $(H_2SO_4)_{32}$ besteht, indes über 132° zerfällt (cf. voriges Referat); flüssiger Phosphor besitzt ebenso wie im festen Zustande die Formel P_4 . *Moraht.*

Die Dichtigkeit von Lösungen von Natron- und Kalilauge, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Phil. Mag.* [5] 37, 359—375.)

Die Dichtigkeitsbestimmungen weisen durch Knicke auf acht Hydrate von Natronlauge hin, von denen sechs krystallinisch erhalten wurden, nämlich:



obwohl sich die durch Knicke angezeigten Hydrate $NaOH \cdot 16H_2O$ und $NaOH \cdot 53H_2O$ nicht isolieren ließen. Kalilauge ergab nur vier Knicke, und zwar bei den Verhältnissen $KOH + 4.05H_2O$, $KOH + 5.68H_2O$, $KOH + 13H_2O$ und $KOH + 36H_2O$. *Moraht.*

ber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren, von JULIUS TAFEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 816—824.)

Durch Schütteln von Natriumsuperoxyd mit eiskaltem Alkohol und überflüssiger konzentrierter Salzsäure erhält man ein schneeweißes Krystallpulver, welches nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure schon unter 100° Sauerstoff abgibt. Die Lösung in Eiswasser reagiert stark alkalisch

und reduziert schwefelsaure Permanganatlösung in der Kälte unter Sauerstoffentwicklung. Die Reaktion verläuft demnach wahrscheinlich nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaO}(\text{OH})$; letzteres zerfällt beim Erwärmen: $2\text{NaO}(\text{OH}) = 2\text{NaOH} + \text{O}_2$, und beim Lösen in Eiswasser: $\text{NaO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$. Wie Salzsäure verhalten sich alkoholische Schwefel- und Salpetersäure gegen Na_2O_2 ; alkoholische Essigsäure liefert bei analoger Behandlung farblose Krystallblättchen, welche bei gelindem Erwärmen Sauerstoff abgeben, deren wässrige Lösung aber neutral reagiert. TAFEL stellt für die Reaktion die Gleichung auf:



und glaubt, daß die weißen Krystalle das Acetat des Hydrates NaOOH darstellen; aus demselben das Chlorid Na.O.Cl , unterchlorigsaures Natron, zu gewinnen, gelang nicht, indem alkoholische Salzsäure Zersetzung nach der Gleichung: $\text{NaOC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O}_2$ bewirkt. Infolge der leichten Sauerstoffabgabe unter 100° glaubt TAFEL in jenem Hydrat und Acetat Verbindungen eines dreiwertigen Natriums annehmen zu können, welche durch einfache Loslösung des Sauerstoffs in Derivate einwertigen Natriums übergehen.

Morahk.

Über Natriumstickstoff, von L. ZEHNDER. (*Wied. Ann.* 52, 56—66.)

Bei der Glimmentladung in Stickstoff wird dieser von Natrium aufgenommen, sobald metallisches Natrium auf die Kathode gelangt ist. Das Produkt selbst schlägt sich aber nicht auf der Kathode, sondern vielmehr in der Nähe der Anode auf die Glaswandungen als mehr oder weniger dunkler rotbrauner Beschlag nieder. Dieser behält auch bei freiem Luftzutritt seine Farbe bei und löst sich erst bei Wasseraufnahme unter Stickstoffentwicklung. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt er in Na und N. Eine quantitative Analyse fehlt. Hofmann.

Einwirkung von Stickstoff, Stickoxydul und Stickstoffdioxyd auf Alkali-ammonium, von A. JOANNIS. (*Compt. rend.* 118, 713—716.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* 5, 97 u. 240) untersucht Verf. die Einwirkung von Stickstoff, Stickoxydul und Stickstoffdioxyd auf die Alkali-ammoniumverbindungen, die in flüssigem Ammoniak gelöst sind, bei niedriger Temperatur. Stickstoff ist ohne Einwirkung. Stickoxydul bildet, im Überschuss eingeleitet, stickstoffwasserstoffsäures Kalium, dessen Entstehung nach Ansicht des Verf. in zwei Phasen erfolgen soll:

1) $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_6\text{K}_2 = \text{NH}_2\text{K} + \text{NH}_3 + \text{KOH} + \text{N}_2$, 2) $2\text{NH}_2\text{K} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_3\text{K} + \text{KOH} + \text{NH}_3$. (Vergl. hierzu die Arbeit von W. WISLICENUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2084 bis 2087; *Diese Zeitschr.* 2, 465 Ref., die Verf. vollständig mit Stillschweigen übergeht.) Stickstoffdioxyd fällt blaßrosa gelatinöse Niederschläge, die sich als untersalpetrigsaure Salze KNO und NaNO erwiesen. Sie lösen sich bei vorsichtiger Behandlung unzersetzt in kaltem Wasser und geben mit Silbernitrat ein amorphes gelbes Silbersalz.

Rosenheim.

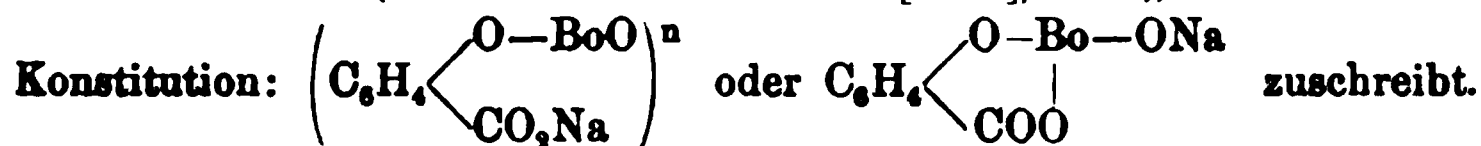
Über Schmelzpunktsbestimmungen bei Glühhitze, von VICTOR MEYER und WALTER RIDDLE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 766.)

Mit Hilfe eines neuen, dreimal größeren Luftthermometers erwiesen sich die früher (*Diese Zeitschr.* 5, 489 R.) für anorganische Salze gefundenen Schmelzpunkte als im großen und ganzen richtig. Die für Soda gefundene Zahl war jedoch erheblich niedriger, als die früher gefundene: Soda schmilzt bei beträchtlich höheren Graden, als Koch- oder Glaubersalz, jedoch bedeutend niedriger als Pottasche.

Morahk.

Über Borsalicylsaures Natron, von P. ADAM. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 204—206.)

Verf. erhält durch Kochen von 1 Mol. salicylsaurem Natron und 1 Mol. Borsäure und Eindampfen der wässerigen Lösung eine amorphe hornartige Masse, die ihren Eigenschaften nach eine chemische Verbindung und keine Mischung ist, und der er, entsprechend den Formeln von CLARKE und STELLO für Brechweinstein (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1880], 1787), die



Eine freie Borsalicylsäure konnte nicht erhalten werden. *Rosenheim.*

Über die Löslichkeit von Metalloxyden in neutralen Kalisalzen der Weinsäure und anderer organischer Säuren, von L. KAHLENBERG und H. W. HILLYER. (*Amer. Chem. Journ.* 16, [1894], 94—108.)

Normales weinsaures Kali löst 1 Mol. Bleioxyd zu einer stark alkalischen Lösung auf, aus der ein dreibasisches weinsaures Bleioxyd isoliert wurde. Andere Metalloxyde konnten nicht in normalem weinsaurem Kali gelöst werden. Ähnlich wie das weinsaure Salz verhält sich schleimsaures und zuckersaures Kali gegenüber Bleioxyd. *Rosenheim.*

Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmazie, von H. ERDMANN. (*Arch. Pharm.* 232, 3—36.)

Zur Darstellung reiner Rubidiums Salze im Großen dient der Rubidiumeisenalaun, der in Lösung weit beständiger als die entsprechende Kaliumverbindung ist und schon bei Zimmertemperatur kalifrei auskrystallisiert. Zum Nachweis von Kalium in annähernd reinen Rubidiumpräparaten muß die Spektralanalyse herangezogen werden. Bei 1—2% Kalium ist nur die Rubidiumlinie $\lambda = 781$ sichtbar. Bei reineren Präparaten (unter 1% Kaliumsalz) tritt auch $\lambda = 795$ hervor. Zur Darstellung des neutralen Sulfats wird Rubidiumeisenalaun mit Kalkmilch zersetzt, die kleine Menge des gelösten Kalkes mit Rubidiumkarbonat gefällt, dann mit Schwefelsäure neutralisiert und zur Krystallisation eingedampft. Rubidiumthonerdealaun schmilzt bei 105° zu einer zähen, klaren Flüssigkeit. Zur Darstellung von Chlorrybidium auf trockenem Wege werden 274 g Rubidiumeisenalaun mit 100 g gebranntem Marmor und 27 g Chlorammon verrieben und in einer Nickelschale so lange erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach dem Zerreiben wird kurze Zeit auf Rotglut gebracht. Nach dem Zerreiben digeriert man mit 1 l kaltem Wasser, saugt ab und wäscht mit 400 ccm H_2O in kleinen Portionen nach. Das zum Sieden erhitzte Filtrat wird mit Barytwasser von SO_4H_2 befreit (ca. $\frac{1}{4}$ l kaltgesättigtes Barytwasser). Durch das Filtrat wird CO_2 geleitet. Falls die Lösung dadurch ihre stark alkalische Reaktion verlieren und noch Kalk enthalten sollte, muß etwas Rubidiumkarbonatlösung zugesetzt werden. Man dampft nun in einer Nickelschale auf ein kleines Volum ein, neutralisiert die von etwas CaCO_3 abfiltrierte Lösung mit Salzsäure und dampft zur Krystallisation ein. Bromrubidium wird unter Anwendung von 50 g Bromammon auf dieselbe Weise erhalten. Die übrigen großenteils schon anderweitig publizierten Details sind im Original nachzusehen. Es sei nur noch erwähnt, daß nach L. LEISTIKOW die Rubidiumsalze entgegen den Kaliumsalzen keine Herzgifte sind, somit das Jodrubidium dem Jodkalium in vielen Fällen vorzuziehen ist. *Hofmann.*

Über Magnesiumalkyle, von H. FLECK. (*Lieb. Ann.* 276, 129—147.)

Dichtigkeitsbestimmung von geschmolzener Magnesia, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 118, 506—507.)

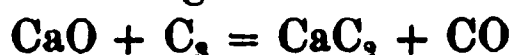
DITTE hat früher nachgewiesen (*Compt. rend.* 73, 111 und 270), daß die Dichtigkeit der Magnesia je nach der Höhe der Temperatur, der sie ausgesetzt wurde, zunahm, und daraus geschlossen, daß bei höheren Temperaturen Polymerisation eintrete. Verfasser, der bei seinen Versuchen im elektrischen Ofen gefunden hatte, daß ganz reine Magnesia durch Kohle überhaupt nicht reduzierbar sei, setzt diese Untersuchung fort und es ergeben sich nunmehr folgende Daten für die spezifischen Gewichte verschieden stark erhitzter Materialien:

1. Bei 350°	3.1932	} DITTE.
2. „ Rotglut	3.2482	
3. „ Weißglut	3.5699	
4. Im Windofen 10 Stunden lang erhitzt	3.577	} MOISSAN.
5. Magnesiumplatte, zwei Stunden lang dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt	3.589	
6. 50 g Magnesia, im elektrischen Ofen in ein Stück zu- sammengeschmolzen	3.654	

Rosenheim.

Darstellung von krystallisiertem Calciumkohlenstoff im elektrischen Ofen und die Eigenschaften des neuen Körpers, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 118, 501—506.)

Beim Erhitzen eines Gemisches von 120 g Calciumoxyd und 70 g Zuckerkohle im elektrischen Ofen durch einen Strom von 350 Ampère und 70 Volt erhielt Verfasser nach 15—20 Minuten eine homogene, schwarze, geschmolzene Masse, die einen nach der Gleichung:



gebildeten Calciumkohlenstoff darstellt. Die Masse ist leicht spaltbar, hat krystallinischen Bruch und enthält glänzende Krystalle. Die Verbindung hat ein spez. Gew. von 2.22 und ist den meisten Reagenzien gegenüber außerordentlich widerstandsfähig. Hervorzuheben ist die Zersetzung, welche die Verbindung mit Wasser und dementsprechend auch mit verdünnten Säuren erleidet. Es bildet sich dabei schon in der Kälte nach der Gleichung $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2$ ganz reines Acetylen. Analog liefert absoluter Alkohol unter Druck bei 180° neben Acetylen Calciumalkoholat.

Rosenheim.

Untersuchung des krystallisierten Baryum- und Strontiumacetylen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 118, 683—686.)

Verfasser erhält ganz analog wie Calciumkohlenstoff die entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen BaC_2 und SrC_2 durch Glühen der Hydrate oder Carbonate mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Die Körper verhalten sich in jeder Beziehung wie die Calciumverbindung. Das Baryumacetylen ist das leichtest schmelzbare, hat die niedrigste Verbrennungstemperatur im Chlor-, Brom- und Joddampf und ein spez. Gew. von 3.75. Die Strontiumverbindung hat das spez. Gew. 3.19. — Die Alkalimetalle scheinen bei etwas niedrigerer Temperatur analoge Verbindungen zu bilden; doch konnten keine homogenen Körper isoliert werden. (Vergl. die Entstehung von C_2Ba und Zersetzung derselben mit Wasser in C_2H_2 und Ba(OH)_2 , *Diese Zeitschr.* 1, 330, Ref.)

Rosenheim.

Herstellung und Eigenschaften von Borkohlenstoff, von HENRI MOISSAN.
(*Compt. rend.* 118, 556—560.)

Verfasser erhält durch Erhitzen im elektrischen Ofen einen außerordentlich beständigen Borkohlenstoff von der Zusammensetzung B_2C . Am besten hält man die Verbindung nach folgenden Methoden: 1. Erhitzen eines Gemisches von 66 Teilen amorphem Bor und 12 Teilen Kohlenstoff durch einen Strom von 250—300 Ampère und 70 Volt. Die krystallinische Schmelze wird wiederholt mit Kaliumchlorat und Salpetersäure behandelt und liefert ein krystallinisches Pulver. 2. Durch Schmelzen von Bor und Kohlenstoff mit Eisen. Das Schmelzgut wird mit Königswasser behandelt und der Rückstand durch Zerstörung des beigemengten Graphites der Einwirkung von Kaliumchlorat ausgesetzt. Schlecht ausgebildete Krystalle. 3. Als Lösungsmittel wird Kupfer oder Silber angewendet. Besonders mit ersterem Metall wurden glänzende, wohl ausgebildete Krystalle erzielt. — Die Verbindung ist außerordentlich bestandsfähig gegen alle Reagenzien und härter als Siliciumkohlenstoff, so dass es sogar gelang, damit Diamanten zu schleifen. *Rosenheim.*

Acetylallderivate des Acetylen; I. Mercuriacetylen, von R. T. PLIMPTON und M. W. TRAVERS. (*Journ. chem. Soc.* 65, 264—269.)

Während Acetylen ammoniakalische Merkurisalzlösungen nur teilweise zersetzt, wird aus Gemengen von Quecksilbercyanid, Kupfersulfat und Ammoniak, oder Quecksilbersulfat, Zinkchlorid und Ammoniak alles Quecksilber durch Acetylen als $3\text{C}_2\text{Hg.H}_2\text{O}$ ausgeschieden, über dessen Eigenschaften und Verhalten gegen Säuren und Halogene eingehend berichtet wird. *Moravik.*

Neue Methode zur Darstellung von Kohlenstofftetrabromid, von J. NORMAN COLLIE. (*Journ. chem. Soc.* 65, 262—264.)

Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Kohlendioxyd, von R. E. HUGHES und FREDK. SODDY. (*Chem. News* 69, 138—139.)

Beide Gase verbinden sich in völlig trockenem Zustande zu keinem festen Körper. *Moravik.*

Über die Zusammensetzung und Bildungswärme des Hydrates des Stickoxyduls, von VILLARD. (*Compt. rend.* 118, 646—649.)

Verfasser, der schon früher (*Compt. rend.* 106, 1602) die Existenz eines Hydrates des Stickoxyduls nachgewiesen hat, untersucht die Zusammensetzung desselben, indem er flüssiges Stickoxydul mit Wasser in Einschlußröhren längere Zeit zusammenläßt, bis das krystallisierte Hydrat sich gebildet hat. Die Röhre wird bei 0° geöffnet, wobei das nicht gebundene Stickoxydul entweicht. Durch vorsichtiges Anwärmen wird alsdann das Hydrat zersetzt und aus dem Volumen des Gases und der Menge des zurückbleibenden Wassers die Zusammensetzung berechnet. Dieselbe erweist sich als $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Thermochemische Messungen ergeben folgende Werte:

Bildungswärme des Hydrates	77.8 Cal.
Lösungswärme der entsprechenden Gasmenge	57.5 „

Rosenheim.

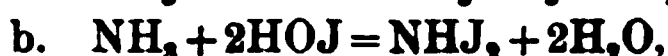
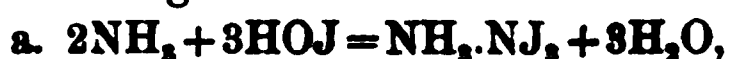
Beständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins, von C. A. LOBBY DE BRUYN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 967—970.)

Wie die Untersuchung von seit September 1891 aufbewahrten Proben von Hydroxylamin ergab, ist dasselbe unter + 15° ziemlich beständig, erleidet aber bei höheren Graden fortschreitende Zersetzung unter Selbstoxydation.

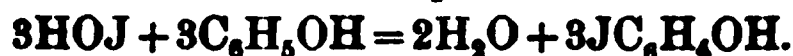
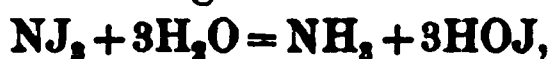
und -reduktion. Einzelne von BRÜHL gemachte, von den Angaben des Verfassers abweichende Erfahrungen bei der Darstellung dieses Körpers (*Diese Zeitschr.* 6, 76 R.) führt LOBBY DE BRUYN darauf zurück, daß jener mit sehr geringen Mengen, er aber mit großen Quantitäten gearbeitet hat, wodurch die relative Ausbeute verringert, an Zeit aber gespart wird. *Morakt.*

Beitrag zur Kenntnis der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren. IV.: Anorganische Halogenstickstoffe, von TH. SELIWANOW. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1012—1019.)

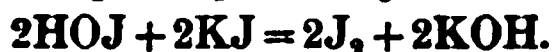
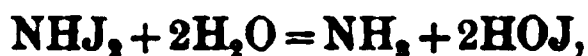
Nach SELIWANOW verläuft die Einwirkung verdünnter Jodlösung auf Ammoniak nach der Gleichung: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{NH}_4\text{J} + \text{HOJ}$; die entstehende unterjodige Säure läßt sich auch bei Gegenwart von Alkali durch neutrale Jodkaliumlösung vortrefflich nachweisen: $\text{KJ} + \text{HOJ} = \text{KOH} + \text{J}_2$, oder $\text{KJ} + \text{MOJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{J}_2 + \text{KOH} + \text{MOH}$. Bei Anwendung von mehr Jod entstehen im Gegensatz zu SZUHAYS Anschauung (*Diese Zeitschr.* 5, 488 R.) verschiedene Jodstickstoffe nach den Gleichungen:



welche Vorgänge bei Gegenwart eines großen Überschusses von Ammoniak im umgekehrten Sinne verlaufen. Dadurch erklärt sich der leichte Zerfall des Jodstickstoffs zu Ammoniak, z. B. durch Wasser und Alkalien, sowie die bekannte oxydierende Wirkung dieser Lösung:



Auch die Thatsache, daß sich die verschiedenen Jodstickstoffe mehr oder weniger leicht in neutraler wässeriger Jodkalilösung unter Bildung von Ammoniak, Jod und Ätzkali lösen, bestätigt die Umkehrung der unter a, b und c gegebenen Gleichungen:

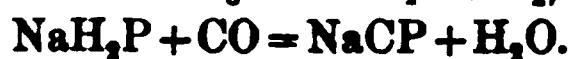


Ferner muß auch die beim Zerfall von Jodstickstoffen erhaltene unterjodige Säure (Umkehrung von a, b und c) sich nach der früher festgestellten Gleichung $5\text{HOJ} = 2\text{J}_2 + \text{HJO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ zersetzen, d. h. für alle Jodstickstoffe auf 1 Molekül Jodsäure 4 Atome Jod liefern, was analytisch bewiesen ward. Aus dem allen folgert SELIWANOW, daß die Jodstickstoffe Amide der unterjodigen Säure sind, und zwar Sesquijodylamid = NH_3NJ_3 , Dijodylamid = NHJ_2 , und Trijodylamid = NJ_3 . Ähnliche Reaktionen des Chlorstickstoffs ergeben seinen Zusammenhang mit der unterchlorigen Säure und lassen ihn als Amid dieser Säure erscheinen.

Morakt.

Über Phosphorcyanwasserstoffsäure, von W. B. SHOBER und F. W. SPANUTIUS. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] 16, 229—232.)

Analog der Bildung von Cyannatrium durch Überleiten von Kohlenoxyd über Natriumamid wollen Verfasser ein Phosphorcyannatrium erhalten haben nach den Gleichungen:



Der erhaltene Körper ist zwar so unbeständig, daß er weder gereinigt, noch analysiert werden konnte. Verfasser folgern aber die Richtigkeit ihrer Angaben daraus, daß er sich mit Wasser nach der Gleichung:



ersetzt, welche beiden Zersetzungsprodukte sie in der Lösung nachgewiesen zu haben glauben. Rosenheim.

Über die unterphosphorsauren Salze des Thalliums, von A. JOLY. (*Compt. rend.* 118, 649—650.)

Durch Neutralisation von Unterphosphorsäure mit Thalliumkarbonat unter Anwendung von Methylorange als Indikator erhält Verfasser das in farblosen Prismen krystallisierende $\text{Tl}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$. Bei 200° schmilzt das Salz ohne Gasentwicklung; die wässrige Lösung der Schmelze reduziert Silberlösung, enthält also ein Phosphit. Beim Erhitzen über 200° tritt Entwicklung von Phosphorwasserstoff auf. Aus Na_2PO_3 und TlSO_4 wird ein in schwerlöslichen Nadeln krystallisierendes Salz, $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_6$, erhalten. Dasselbe zersetzt sich beim Erhitzen auf 250° in metallisches Thallium und Thalliummetaphosphat. Eine ähnliche Zersetzung tritt unter Einwirkung des direkten Sonnenlichtes oberflächlich auf. Rosenheim.

Notiz über Monoamidophosphorsäure, von H. N. STOKES. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] 16, 154—155.)

In Ergänzung seiner früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* 4, 391—392) findet Verfasser, daß gasförmiges Ammoniak auf Monochlorphosphorsäurediäthyläther bei 0° nach der Gleichung:



und bei 100° nach der Gleichung:



reagiert. Rosenheim.

Über Diamidoorthophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure
von H. N. STOKES (*Amer. Chem. Journ.* [1894] 16, 123—154.)

Entsprechend der Monoamidophosphorsäure (*Diese Zeitschr.* 4, 391—392 R.) entsteht die Diamidophosphorsäure durch Einwirkung von Ammoniak auf den

Dichlorphosphorsäurephenyläther $\text{PO} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ und Verseifung des entstehenden

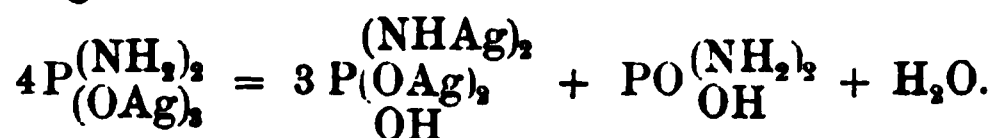
Diamidophosphorsäurephenyläthers mit kaustischem Alkali. Auch durch Verseifung mit Baryt wird im Gegensatze zur Monoamidophosphorsäure hier ein Baryumsalz der Säure erhalten, während bei Verseifung mit Ammoniak weitergehende Reaktionen auftreten. Die Säure hat die Zusammensetzung $\text{PO}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ (in einigen Salzen vielleicht auch $\text{P}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$), ist mikrokristallinisch, in trockenem Zustande beständig, durch Säuren zersetzbar, bildet mit Alkalien und Erden nicht krystallisierende Salze, und wird durch salpetrige Säure erst in Monoamidophosphorsäure, dann in Orthophosphorsäure übergeführt. Gut charakterisiert sind nur die Silbersalze. Das primäre Salz $\text{PO} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{OAg} \end{matrix}$ wird als weißer krystallinischer Niederschlag am besten durch Einwirkung von Silbernitrat auf das primäre Barytsalz erhalten. Beim Erhitzen auf 150 — 160° verliert

es schnell ein Mol. Ammoniak und geht dabei wohl in eine Verbindung

$\text{NH} \begin{matrix} \text{PO} \text{NH}_2 \\ \text{OAg} \\ \text{PO} \text{OAg} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ über, die noch näher untersucht werden soll. Ein sekundäres

Salz wird als strohgelber amorpher Niederschlag beim Eintragen einer Lösung die 1 Mol. freie Säure und 1 Mol. Baryt enthält in mindestens 2 Mol. Silbernitrat erhalten. Es hat die Zusammensetzung $\text{P}(\text{NH}) \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OAg} \end{matrix}_2$. Beim Stehen oder Erhitzen unter Wasser wird es in das primäre Salz und einen dunkelroten Niederschlag zersetzt. Letzterem kommt die Formel $\text{P}(\text{NAg}) \begin{matrix} \text{NHAg} \\ \text{OAg} \end{matrix}_2$ zu; er verpufft beim Erhitzen und zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Feuererscheinungen. Durch Einwirkung von mäßigstarker Kalilauge auf das primäre Salz wird zuerst eine Gallerte ausgeschieden, welche die Verbindung $\text{P} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ (\text{OK})_2 \\ \text{OAg} \end{matrix}$ dar-

stellt und nach kurzem Stehen mit der Lauge sich in farblose Nadeln der Verbindung $\text{P} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{OK} \\ (\text{OAg})_2 \end{matrix}$ umlagern, beides Salze der Diamidotrihydroxyphosphorsäure. Das zweite Doppelsalz wird durch Wasser in diamidophosphorsaures Kali und eine gelbe Verbindung $\text{P} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ (\text{OAg})_2 \end{matrix}$ zerlegt, die ihrerseits durch heißes Wasser folgendermaßen zersetzt wird.



Rotbraunes Salz.

Die rotbraune Verbindung geht fernerhin durch Kochen mit Wasser in das dunkelrote Salz $\text{P}(\text{NAg}) \begin{matrix} \text{NHAg} \\ (\text{OAg})_2 \end{matrix}$ über. Aus der gallertartigen Verbindung $\text{P} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ (\text{OK})_2 \\ \text{OAg} \end{matrix}$

wird durch Einwirkung von Kohlensäure eine Verbindung gefällt, die, äußerlich dem Eisenoxydhydrat gleichend, ein Isomeres des rotbraunen Salzes

$\text{P} \begin{matrix} (\text{NHAg})_2 \\ (\text{OAg})_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ ist und der vielleicht die Constitution $\text{PNHAg} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ (\text{OAg})_2 \end{matrix}$ zukommt. Beim Er-

hitzen der sehr stark verdünnten Gallerte wird ein braunes amorphes Salz $\text{P} \begin{matrix} (\text{NHAg})_2 \\ (\text{OAg})_2 \end{matrix}$ erhalten, das trocken beim Erhitzen und bei Behandlung mit kon-

zentrierter Schwefelsäure heftig explodiert. Dasselbe Salz wird durch Ein-

wirkung von Alkali auf die Verbindung $\text{P} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{OK} \\ (\text{OAg})_2 \end{matrix}$ erhalten.

Rosenheim.

Über die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze,
von C. REICHARD. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1019—1036.)

Aus dieser nur im Auszug, vermutlich aus einer Dissertation, wiedergegebenen Abhandlung sei folgende Tabelle, welche die dargestellten Verbindungen übersichtlich zusammenfasst, hier in etwas gekürzter Weise wiedergegeben.

2CdO.As ₂ O ₃ 2HgO.As ₂ O ₃ 2PbO.As ₂ O ₃ 3Au.O.As ₂ O ₃ 3Ag ₂ O.As ₂ O ₃	CdSO ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } antret. rr. H ₂ SO ₄ HgCl ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Weisses unkrystallinisches Pulver Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier HCl Gelblichweisse, lichtzersetzliche Masse AuCl ₃ + K ₂ O.As ₂ O ₃ } Bild.fr.C ₂ H ₃ O ₂ Weisser Körper AgNO ₃ + K ₂ O.As ₂ O ₃ } Bildung freier HCl Purpurrotes Pulver, an Licht und beim Erwärmen sich schwärzend AgNO ₃ + K ₂ O.As ₂ O ₃ } Bildung freier HNO ₃ Gelbe mikrosk. lichtzersetzliche Nadeln	— — — — —	BERZELIUS, ohne Analyse angedeutet nach FILHOL entst. PbO.As ₂ O ₃ , ohne Anal. — FILHOL, БЛОХАН, ПАСТЕР, КÜHN etc. auf verschiedenen Wegen (STRENG aus alkalisch. Bleioxydlösung mit Kaliumarsenit; KÜHN aus basisch essigsaur. Bleioxyd und wässriger arseniger Säure STEIN aus ammon. Lös. v. MgSO ₄ in NH ₄ Cl mit arsenigsaur. Ammoniak БЛОХАН aus ammoniak. Lös. wie ZnSO ₄ in NH ₄ Cl mit wässriger arseniger Säure BERZELIUS, es wird ein Zinnarsenit ohne Analyse erwähnt — SIMON, ohne Analyse erwähnt — — — THORBY, es wird ein Aluminiumarsenit ohne Analyse erwähnt — — — GIRARD d. Oxydulsalzen m. bas. Kaliumarsenit bei Anwesenh. v. Ammonsalzen — STEIN aus Manganoxydulsalzen mittels ammoniakalischer Lösung v. ars. Säure BERZELIUS, es wird ein Zinnoxydularsenit ohne Analyse angedeutet
3PbO.As ₂ O ₃ 3MgO.As ₂ O ₃ 3ZnO.As ₂ O ₃	2PbO.Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ MgSO ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier H ₂ SO ₄ ZnSO ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ }	Weisser Körper Weisses Pulver Krystalline weisse Masse	
5SnO ₂ .2As ₂ O ₃ 5TiO ₂ .2As ₂ O ₃ PtO ₂ .As ₂ O ₃ PdO ₂ .As ₂ O ₃ UO ₂ .As ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ .As ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ .As ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ .As ₂ O ₃ FeO.As ₂ O ₃ BaO.As ₂ O ₃ 3CoO.2As ₂ O ₃ 3NiO.2As ₂ O ₃ 3CaO.2As ₂ O ₃ 3SrO.2As ₂ O ₃ 3MnO.2As ₂ O ₃ 3SnO.2As ₂ O ₃	SnCl ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier HCl Gelbweisse Masse TiO ₂ .SO ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bild. freier H ₂ SO ₄ Weisser krystallin. Körper PtCl ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier HCl PdCl ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } UO ₂ (NO ₃) ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } FeCl ₃ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier HCl Rostgelbes Pulver Al ₂ (SO ₄) ₃ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Auftreten freier H ₂ SO ₄ Weisser Körper Cr ₂ (SO ₄) ₃ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Dunkelgrüne in KOH lösliche Masse FeSO ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Grünl.-weiss. Körper. a d. Luft braun werdend Ba(NO ₃) ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Weisser Körper, in viel Wasser löslich Co(NO ₃) ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier HNO ₃ Amethystfarbenes Pulver Ni(NO ₃) ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Hellgrüner Körper CaCl ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier HCl Weisses Pulver, in viel Wasser löslich Sr(NO ₃) ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bild. freier HNO ₃ Weiss, an der Luft rosa bis braun werdend MnCl ₂ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ } Bildung freier HCl Gelbl. weiss, von Säuren und Alkalien unter As-Ausscheidung zersetzbar SnCl ₄ + K ₂ O.2As ₂ O ₃ }		Morakt.

Über Diamidophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure von H. N. STOKES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 565—567.)

Diese Mitteilung ist ein kurzer Auszug der ausführlichen Abhandlung, über welche in dem kurz voraufgehenden Referate auf Seite 427 und 428 berichtet wurde. Nach den von STOKES erhaltenen Resultaten erscheint es sicher, daß die Diamidophosphorsäure 1 Molekül Wasser oder Basis aufnehmen und in dieser Weise das Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure bilden kann, in welcher nicht nur im Hydroxyl, sondern auch in den Amidogruppen je ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden kann. *Morav.*

Sulfophosphüre von C. FRIEDEL. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 11, 115.)

Sulfophosphüre wurden durch Einwirkung von Schwefel und Phosphor auf Quecksilber, Zinn und Eisen in geschlossenen Röhren erhalten. Diese Verbindungen sind nach Ansicht des Verfs. Sulfosalze der Unterphosphorsäure. *R. J. Meyer.*

Über ein Doppelsalz der Arsenigsäure und Schwefelsäure von A. STAVENHAGEN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 165—166.)

21.8 g Kaliumsulfat und 3 g Kaliumorthoarsenit werden in 85 ccm Wasser gelöst und bis zur Krystallisation eingedampft. Es scheiden sich stark glänzende Prismen von hexagonalem Habitus eines Salzes $K_3AsO_3 \cdot 10 K_2SO_4$ ab. *Rosenheim.*

Untersuchungen über einige organische Fluorverbindungen der Fettreihe von M. MESLANS. (*Ann. Chim. Phys.* [1894], [7] 1, 346—423.)

Ogleich nur organische Verbindungen dargestellt wurden, ist die Arbeit auch in anorganischer Hinsicht von Wichtigkeit, da sie über die Natur des Fluors weiteren Aufschluß giebt. Die neu dargestellten Fluorüre des Propyls, Isopropyls, des Allyls und Acetylen, sowie das Fluoroform sind insgesamt bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Körper von größerer Beständigkeit als die entsprechenden Chlorverbindungen. In Bezug auf die zahlreichen interessanten experimentellen Einzelheiten dieser umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. *Rosenheim.*

Notiz über das Freiwerden von Chlor während des Erhitzens eines Gemenges von Kaliumchlorat und Braunstein, von HERBERT Mc LEOD. (*Journ. chem. Soc.* 65, 201—205.)

Entgegen der von BRUNCK (*Diese Zeitschr.* 5, 311 R.) aufgestellten Ansicht, nach welcher das beim Erhitzen obigen Gemenges neben Sauerstoff entwickelte riechende Gas Ozon ist, hält Mc LEOD dasselbe für Chlor. Zum Beweise wurde das durch Erhitzen des Gemenges in Quecksilberdampf entwickelte Gas zur Entfernung von mitgerissenem Chorkalium durch ein mit Asbest und Glasperlen gefülltes U-Rohr und dann in ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, welche nach dem Ansäuern mit HNO_3 Chlorsilber fallen liefs. Die filtrierte wässrige Lösung erwies sich in einem der gefundenen Chlormenge nahezu entsprechenden Grade alkalisch. Zur Prüfung auf Ozon wurde das Gas nach Absorption des Chlors durch Natronlauge in Jodkaliumlösung geleitet, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure indes keine Färbung lieferte. *Morav.*

Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch, von LOTHAR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 850—853.)

Mit dem bisher zur Elektrolyse von Salzsäure üblichen HOFMANNschen Apparat gelingt es schwer, gleiche Volumina Wasserstoff und Chlor zu erhalten,

weil hierbei das Chlor bei stetig wachsendem Druck eine hohe Flüssigkeitsstule passieren muß, welche mit dem Druck wachsende Mengen Chlor absorbiert. Mit Hilfe gebogener und mit Dreiweghähnen versehener Entbindungsrohren wird diese Fehlerquelle beseitigt: vergl. Figur im Original. *Moraht.*

Über eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier, organischer Basen,
von CHRISTOPH HARTMANN und VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 426—432.)

Wenn auch die beiden, im folgenden referierten Abhandlungen nicht speziell anorganischer Natur sind, so sei doch über dieselben kurz berichtet, weil die dort beschriebenen jodhaltigen Basen in vieler Hinsicht sich wie anorganische Verbindungen verhalten. Obige Abhandlung enthält die Darstellung und Beschreibung organischer Abkömmlinge von der hypothetischen, dem

Hydroxylamin analog zusammengesetzten Jodbase $H_2JOH \equiv J \begin{matrix} \swarrow H \\ \searrow H \\ \text{OH} \end{matrix}$. Das Ver-

halten derselben ist höchst bemerkenswert; so haben die Salze der Base $HO-J \begin{matrix} \swarrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_4J \end{matrix}$

Ähnlichkeit mit den Salzen des Bleies und Silbers, mehr noch mit denjenigen des Thalliums. Das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat schwerer löslich, das Jodid ein gelblicher unlöslicher Niederschlag, das Bromid ein sehr schwach gelblicher und das Chlorid ein weißer Niederschlag, beide etwas löslicher als das Jodid; Kaliumbichromat liefert einen feurig gelben Niederschlag. Die wässrige Lösung der freien Base, dargestellt durch Schütteln des Jodids mit feuchtem Silberoxyd, oder (verdünnt) aus dem Sulfat durch Behandlung mit Barytwasser gewonnen, reagiert stark alkalisch. *Moraht.*

Über die Jodoniumbasen, von CHRISTOPH HARTMANN und VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 502—509.)

Durch energisches Schütteln äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd, Filtrieren und Fällen mit Jodkalium entsteht ein reichlicher Niederschlag (93% der Theorie) des Jodids $(C_6H_5)_2J.J$, aus welchem sich durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd die Base $(C_6H_5)_2J.OH$ gewinnen läßt. Die wässrige Lösung derselben reagiert stark alkalisch, wenn auch schwächer als die der Ammoniumbasen. Ihre Salze zeigen ebenfalls große Analogie mit denen des Bleies, Silbers und namentlich mit denen des Thalliums; gelbes Schwefelammon liefert eine Fällung, welche genau dem frisch gefällten Schwefelantimon gleicht; das Monosulfid ist hellgelb. *Moraht.*

Über Verbindungen des Molybdändioxyds und -disulfids mit Alkalcyaniden, von E. PECHARD. (*Compt. rend.* 118, 804—807.)

Das von BERZELIUS durch Reduzieren einer sauren Molybdatlösung mittels Molybdäns hergestellte Molybdändioxydhydrat wird vom Verfasser 1. durch Kochen einer sauren Molybdatlösung mit Kaliumjodid oder 2. durch Elektrolyse einer warmen ammoniakalischen mit Oxalsäure oder Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des gewöhnlichen Ammoniummolybdats hergestellt. Es giebt unter Bildung von freiem Alkali mit KCy eine blaue Lösung, aus welcher sich nach genügender Konzentration blaue Nadeln einer Verbindung $MoO_3Cy_2 + 2KCy$ ausscheiden. Verdünnte Säuren färben deren wässrige Lösung braun, konzentrierte geben unter Entweichen von HCy einen braunen Niederschlag von MoO_3Cy_2 , der sich bei längerer Einwirkung der Säure gleichfalls unter Bildung

einer MoO_3 -haltigen Lösung zersetzt. Metallsalze fällen die Lösung des Doppelcyanürs mit charakteristischen Färbungen (Pb: bläulich; Cu: hellbraun; HgO : graublau; Ag: dunkelbraunes $\text{MoO}_3\text{Cy}_2 + 2\text{AgCy}$).

Aus einer sauren Lösung des MoO_3 und H_2S entsteht MoS_3 , das sich, frisch bereitet, gleichfalls leicht in KCy mit tiefgrüner Farbe löst und schwarze feine Nadeln der analog zusammengesetzten Verbindung $\text{MoS}_3\text{Cy}_2 + 2\text{KCy}$ giebt. Dieselbe kann auch aus Kaliumsulfomolybdat und KCy direkt erhalten werden. Die wässrige Lösung giebt mit Säuren MoS_3 und HCy , mit Metallsalzen Färbungen (Pb: grün; Ag: rot; Cu: braun).

SKER hat (*Bull. Soc. Chim.* [1868] 10, 30) entdeckt, daß KCyS mit sauren Lösungen von Molybdaten prachtvoll rote Lösungen giebt: Es gelang dem Verfasser nicht, die in ihnen enthaltene Verbindung zu isolieren. Dagegen erhielt er durch Zusatz von Essigsäure zu den gemischten Lösungen von saurem Kaliummolybdat und KCyS nur eine tiefgelb gefärbte Lösung, die beim Verdunsten gelbe Prismen von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{KCyS} + 4\text{H}_2\text{O}$ liefert; dieselben zersetzen sich mit H_2O zu Trimolybdat. Die entsprechend hergestellte NH_4 -Verbindung zersetzt sich gleichfalls mit H_2O . Beide Körper sind in verdünnter HCl mit Orangefärbung löslich, die sich auf Zusatz von Zink oder Äther infolge der Bildung von MoO_3 blau färbt.

(Es verdient hervorgehoben zu werden, daß diese Verbindungen vollständig den Doppelverbindungen des MoO_3Fl_2 mit Fluoriden entsprechen. $\text{MoO}_3\text{Fl}_2, 2\text{KFl}$; $\text{MoO}_3\text{Fl}_2, 2\text{NH}_4\text{Fl}$; $\text{MoO}_3\text{Fl}_2, \text{R}^{\text{II}}\text{Fl}_2$ ($\text{R} = \text{Zn, Cd, Co, Ni, Cu}$) sind von BERZELIUS, DELAFONTAINE, MAURO (*Diese Zeitschr.* 2, 25) beschrieben. Ein Vergleich der krystallographischen Eigenschaften würde interessant sein. D. Ref.) Friedheim.

Über die Analyse eines Molybdänerzes und die Existenz eines Eisentetramolybdates, von MATTEO SPICA. (*Gazz. chim* [1894], 1, 97.)

Verfasser untersuchte ein Molybdänerz, das einige auffallende Reaktionen zeigte, mikroskopisch und fand es zusammengesetzt aus einer weißen und einer roten Gangart, einer braunen und einer gelben krystallinischen Substanz, dunkelgrünen Körnern, einer gelben Substanz von wachsähnlichem Aussehen und farblosem Glimmer. Verfasser isolierte diese verschiedenen Bestandteile und analysierte jeden für sich. Die gelbe wachsähnliche Masse erwies sich als das Anhydrit eines Urantrimolybdates $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ (U 49.5%, Mo 29.7%). Aus der salzsauren Lösung des roten Teiles der Gangart setzte sich nach mehrmonatlichem Stehen eine körnige, weiße, amorphe Substanz ab, welche folgende Zusammensetzung zeigte:

FeO	9.093
MoO_3	70.825
H_2O	11.8914
	<hr/>
	98.1094

entsprechend der Formel $\text{FeO} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Sertorius.

Über die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen, von F. MRLIUS und O. FROMM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 630—651.)

Als Ergebnisse der ausgedehnten Untersuchung, welche in die Abschnitte 1. Bildung von Metalllegierungen auf nassem Wege, und 2. Elektrolytische Niederschläge der Metalle aus verdünnten Lösungen zerfällt, teilen die Verfasser folgendes mit:

Abschnitt I: 1. Die Metalle haben die Fähigkeit, sich im Momente der Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur miteinander zu vereinigen. — 2. Bei der Einwirkung positiver Metalle auf die verdünnten Lösungen der negativen Metalle entstehen Legierungen, deren Bildung nur elektrolytisch erklärt werden kann. — 3. Die Zusammensetzung der Legierungen entspricht dem Lösungsvermögen des negativen für das positive Metall unter den Versuchsbedingungen. — 4. Die auftretenden Legierungen sind gewöhnlich porös; sie können entweder schwarz und anscheinend amorph, oder krystallisiert sein; im letzteren Falle entsprechen sie meist einfachen atomistischen Verbindungen. — 5. Von krystallisierten Verbindungen wurden auf nassem Wege erhalten Cu_2Cd , AuCd_3 , Cu_3Sn , Platinblei. — 6. Die Metallegierungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bildungs- und Zersetzungsweise nicht wesentlich von anderen in Wasser unlöslichen Substanzen. — 7. Die Legierungen werden durch Lösungen negativer Metalle unter Metallabscheidung zersetzt; dabei entstehen häufig neue Legierungen. — 8. Durch Säuren werden die Legierungen unter Austritt von Wasserstoff zersetzt, indem das negative Metall bloßgelegt wird; sie verhalten sich daher während der Zersetzung wie Elemente von geringer elektromotorischer Kraft. Die Zersetzung bleibt meist unvollständig, da ihr die Verwandtschaft der Metalle zueinander entgegenwirkt. — 9. Die Wirkung von Oxydationsmitteln erstreckt sich zuerst auf das positive Metall der Legierung; es können hierdurch oft scharfe Trennungen erzielt werden.

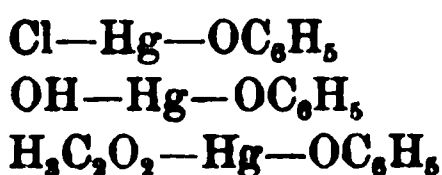
Abschnitt II: 10. Die Schwermetalle können aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch den Strom mehr oder weniger leicht in schwarzem, porösem, anscheinend amorphem Zustande gefällt werden. — 11. Die Silber- und Kupferniederschläge können während des Stromdurchganges Wasserstoff okkludiert enthalten, welcher nach der Stromöffnung zum größten Teil entweicht. — 12. Bei den genannten Metalniederschlägen ist ein freiwilliger Übergang in die krystallinische Form wahrnehmbar, oft von Wasserstoffabgabe begleitet. — 13. Der Übergang von der schwarzen in die krystallinische Modifikation wird durch die Wirkung von Metallsalzen, Säuren und Oxydationsmitteln beschleunigt; die schwarzen Metalle sind darin den Legierungen vergleichbar. — 14. Das schwarze wasserstoffhaltige Kupfer ist wesentlich verschieden von dem Wurtzschen Kupferwasserstoff. — 15. Eine elektrolytische Bildungsweise von Kupferwasserstoff existiert ebensowenig, wie eine solche mit Hilfe von Zink. — 16. Die in DANIELLSchen Elementen häufig am Zinkpol beobachteten schwarzen Niederschläge bestehen aus Kupferzink. Wenn das Element erschöpft ist, wird der gleiche Niederschlag auch bisweilen am Kupferpol abgeschieden. *Moraht.*

Über die Anwendung des Polierens zur Erkennung der Struktur der Metalle, von M. OSMOND. (*Compt. rend.* 118, 807—809.)

Statt des Anätzens mit Säuren empfiehlt Verf. Polieren mit sehr weichen Mitteln, z. B. BaSO_4 oder CaSO_4 ; in weiterer Ausbildung der von MARTENS und BEHRENS gemachten Vorschläge durch Untersuchung von weichem Stahl wird der Nutzen einer derartigen Arbeitsweise nachgewiesen. *Friedheim.*

Über Phenolquecksilberverbindungen und einige ihrer Derivate, von E. DESESQUELLE. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 263—269.)

Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenolkalium in wässriger Lösung wurden folgende Verbindungen erhalten:



Durch Einwirkung auf β -Naphtholkalium wurden die entsprechenden Naphtholverbindungen, sowie der Körper $\text{H}_7\text{C}_{10}\text{O—Hg—OC}_{10}\text{H}_7$ dargestellt. *Rosenheim.*

Über das Molekulargewicht von Eisenchlorid, von P. TH. MÜLLER. (*Compt. rend.* 118, 644—646.)

Die Molekulargewichtsbestimmung des Eisenchlorids nach der BECKMANN'schen Siedemethode ergab sowohl in alkoholischer wie in ätherischer Lösung die Molekulargröße FeCl_3 . *Rosenheim.*

Die allotropische Umwandlung des Eisens in der Wärme, von G. CHARPY. (*Compt. rend.* 118, 418—421.)

Die Umwandlung der α -Modifikation des Eisens in die β -Modifikation beim Erhitzen erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist. Dieselbe kann, wie bereits bekannt, durch schnelle Abkühlung, wie bei der Härtung des Stahles, bleibend erhalten werden. (Vgl. 6, 202.) Harter Stahl mit 0.8% igem Kohlenstoffgehalt ist nach 30 Minuten Erhitzung auf 750° vollständig umgewandelt, während nach einstündiger Erhitzung auf 700° die Umwandlung noch nicht begonnen hat. *R. J. Meyer.*

Über die Legierungen von Eisen und Nickel, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* 118, 532—534.)

Verf. untersucht einige physikalische Eigenschaften (Verhalten beim Abkühlen, magnetische Eigenschaften, mechanisches Verhalten) einer Reihe von Eisennickellegerungen. *Rosenheim.*

Notiz über die Einwirkung von Kupfersulfat und Schwefelsäure auf metallisches Kupfer, von ARTHUR SCHUSTER. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 84—85.)

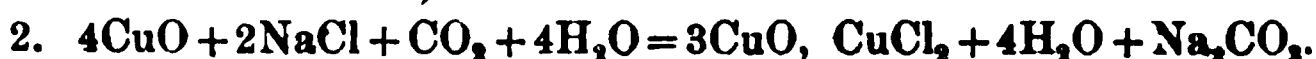
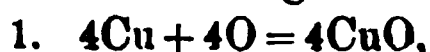
Eine Einwirkung (Auflösung von Kupfer) findet nur statt, wenn die Lösung Sauerstoff gelöst enthält. *Moravik.*

Über neue aus dem alten Ägypten stammende Kupfergegenstände, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 118, 764—768.)

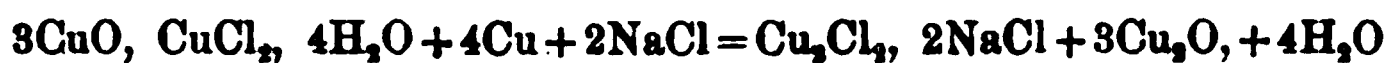
Äußerlich lassen sich alte, lange in der Erde gewesene Gegenstände aus reinem Kupfer und Bronze kaum voneinander unterscheiden. Von zwei an einem Orte gefundenen, ganz gleich aussehenden Gegenständen (Vase und Ring) war ersterer stark verändertes reines Cu, letzterer eine Pb-haltige Bronze. *Friedheim.*

Über die langsame Veränderung von Kupfergegenständen im Schoße der Erde und in Museen, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 118, 768—770.)

Der oberflächliche Überzug von derartigen Gegenständen besteht aus 3CuO , CuCl_2 , $4\text{H}_2\text{O}$ (Atakamit), bisweilen mit Spuren von Na. Derselbe entsteht unter dem Einfluß des O und der CO_2 der Luft und dem im H_2O enthaltenen NaCl wie folgt:



Trotz der Rinde wird jedoch das Metall weiter zerstört. Es wird nämlich nach den Gleichungen:



liefslich in Cu_2O verwandelt und ist dann brüchig. Bleibt in dem von der Erde befreiten Metall auch nur eine Spur des Oxychlorids, so vollzieht sich langsam aber sicher der Zerfall. *Friedheim.*

Über das Atomgewicht des Palladiums, von E. H. KEISER und M. B. BREED. (*Amer. Chem. Journ.* [1894], 16, 20—28.)

Verf. bestimmen zur Kontrolle des früher von KEISER gefundenen Atomgewichts 106.27 (*Amer. Chem. Journ.* 11, 398) gegenüber anderen neueren Angaben (*Diese Zeitschr.* 2, 474; 3, 388, 477 R.) abermals dasselbe aus Palladiummoniumchlorid, das teils aus Metall dargestellt wurde, welches durch wiederholte Destillation von Palladiumchlorür im Chlorstrom gereinigt war, teils aus solchem, das wie früher durch Reduktion auf nassem Wege rein erhalten war. Sie finden übereinstimmend mit dem früheren Resultat das Atomgewicht = 106.25. *Rosenheim.*

Über das Chloraurat des Silbers, von F. HERRMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 596—597.)

Durch Lösen von 4 Teilen Gold in Königswasser, Eindampfen, Zusetzen von 1 Teil Silber in verdünnter Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Teilen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) und Eindampfen auf sehr geringes Volumen unter öfterem Zusatz ganz konzentrierter, etwas salzsäurehaltiger Salpetersäure erhält man das Salz AuCl_4Ag in feinen, diamantglänzenden, rotorangen Nadeln. *Moravik.*

Analytische und Angewandte Chemie.

Über die Bestimmung der Kohlensäure bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden, von A. WOLKOWICZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 165.)

Verf. bringt bei Kohlensäurebestimmung im FRESSENIUSSCHEN Apparat einen Überschuss von 20 %iger Kupferchloridlösung in den Zersetzungskolben, wodurch die löslichen Sulfide in Schwefelkupfer übergeführt werden und die Entwickelung von H_2S bei Zusatz von HCl verhindert wird. *Rosenheim.*

Über den Nachweis der Borsäure insbesondere in der Weinasche, von P. KULISCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 147—148.)

Im Gegensatz zu RIPPER findet Verf., dass die Empfindlichkeit der Borreaktion auf Curcumapapier durch einen grossen Überschuss von Salzsäure nicht erheblich gesteigert wird. Bei der Untersuchung von Weinaschen arbeitet man mit möglichst konzentrierten Lösungen. Ein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Borsäure ist der Farbumschlag des Curcumapapiers beim Behandeln mit Sodalösung von Rötlichgelb in Blauschwarz. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung von Kieselsäure, von ALEXANDER CAMERON. (*Chem. News* 69, 171—172.)

Die Analysen ergeben, dass die Gegenwart von Eisen oder von Calciumcarbonat für die Kieselsäurebestimmung nicht hinderlich ist; auch organische Substanzen beeinflussen die Bestimmung nicht, erschwert jedoch das Filtrieren. Wiederholtes Eindampfen mit HCl macht die Bestimmung nicht genauer. *Moravik.*

Zur Bestimmung der Phosphorsäure, von H. PEMBERTON jun. (*Journ. Frankl. Inst.* 137, 304—307.)

Weitere Versuche ergeben, daß das Auswaschen des gelben Niederschlages (vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 492 R.) ohne Einfluß auf seine Zusammensetzung ist, und daß genau 23 Moleküle Na_2O auf 1 Molekül P_2O_5 kommen. Man stellt die Normaleäure durch Verdünnen von 323.7 ccm Normalschwefelsäure auf 1 l her, und nicht von 326.5 ccm. Die Alkalilösung wird nach Entfernung der CO_2 durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entsprechend eingestellt, so daß 1 ccm jeder Lösung 1 mg P_2O_5 entspricht. Morah.

Die Bestimmung von Phosphorsäure. (*Chem. News* 69, 176—178.)

Die Bestimmung von Stickstoff. (*Chem. News* 69, 187—190.)

Die Bestimmung von Pottasche. (*Chem. News* 69, 198—199.)

Offizielle analytische Methoden, angenommen von der agrikulturchemischen Versammlung (Amerika) in der Sitzung zu Chicago im August 1893. Morah.

Über Natriumsuperoxyd, von TH. POLECK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1051—1053.)

Natriumsuperoxyd eignet sich nicht nur zur Aufschliessung von Kiesen und Blenden, sondern auch zur quantitativen Trennung von Eisen und Chrom, oder von Mangan und Chrom, ferner zur Trennung von Zinn, Antimon und Arsen. Blei liefert mit Na_2O_2 das Metaplumbat $\text{PbO}_2 \cdot \text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, während Jod das schwer lösliche saure Perjodat $\text{J}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{Na}_2$ bildet. Vergl. hierzu die Abhandlung von W. HEMPEL, Die Anwendung des Natriumsuperoxydes zur Analyse, *Diese Zeitschr.* 3, 193. Morah.

Die lösende Wirkung von Tartraten auf Metallhydroxyde, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 69, 125.)

Seignettesalz löst nicht nur Ferrihydroxyd, sondern auch Ferrooxydhydrat, ferner die Hydroxyde von Zn, Mn, Ni, Co, Cr und Al. Beim Kochen sind auch Ba, Sr, Mg und Ca-Niederschläge beträchtlich löslich. Zur Unterscheidung von Sb und Bi ist Seignettesalz nicht geeignet, da die Niederschläge beider Elemente beim Erwärmen gleich löslich sind; das Gleiche gilt für Sb und Sn. Cadmiumkarbonat ist unlöslich und läßt sich so von Kupfer trennen. Vermutlich lassen sich die Hydroxyde seltener Erden durch Fällung bei Gegenwart von Seignettesalz leicht rein erhalten. Morah.

Über die Fällung von Baryumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure und die zersetzende Wirkung von Flußsäure auf ersteres, von J. F. SLEEPER. (*Chem. News* 69, 63—64.)

Die verbreitete Annahme, Baryumsulfat falle aus kieselensäurehaltigen Lösungen auch nach dem Eindampfen zur Trockne kieselensäurehaltig aus und lasse sich durch einfaches Eindampfen mit Flußsäure von letzterer befreien, wird analytisch experimentell geprüft. Es ergab sich, daß BaSO_4 stets kiesel-säurefrei ausfiel, jedoch durch Flußsäure bei fortgesetzter Behandlung wahrscheinlich vollständig zersetzlich ist; diese Zersetzung wird durch sehr wenig Schwefelsäure nicht, wohl aber durch viel Schwefelsäure verhindert. Morah.

Allgemeine Methode zur massanalytischen Bestimmung des Silbers, von G. DENIGÈS. (*Compt. rend.* 117, 1078—1080.)

Die Methode gründet sich auf den bekannten Vorgang: $\text{AgNO}_3 + 2\text{KCN} = \text{AgCN} \cdot \text{KCN} + \text{KNO}_3$. Der Endpunkt der Reaktion wird durch die Trübung angezeigt, welche durch Ausscheidung von Cyansilber entsteht. Die Gegenwart

n freiem NH_3 beeinflusst die Umsetzung in keiner Weise, nur hat man in diesem Falle als Indikator etwas Jodkalium zuzusetzen, um den Endpunkt der Titration an der Ausscheidung von Jodsilber zu erkennen. Das Verfahren liefert zur Bestimmung der Blausäure auch bei Anwesenheit von Kali oder Natrium, Chloriden, Bromiden und Phosphaten gute Resultate. Umgekehrt läßt die Methode sich unter Anwendung einer titrierten 1 %igen Cyankalilösung, welche nach den Erfahrungen des Verfassers außerordentlich haltbar ist, zur Bestimmung der löslichen und unlöslichen Silberverbindungen leicht benutzen. Dieselben werden entweder direkt in Ammoniak oder in Salpetersäure gelöst und dann mit Ammoniak übersättigt. Man setzt dann einen Überschufs der titrierten Cyankaliumlösung hinzu und titriert unter Zusatz von etwas Jodkalium als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung zurück. *R. J. Meyer.*

Die Bestimmung der reduzierenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat, von A. ZEGA. (*Chem. Ztg.* 18, 2.)

Thioharnschwefligsaures Natrium als Urmafs der Jodometrie, von C. MEINEKE. (*Chem. Ztg.* 18, 33.)

Verfasser hält nur ein solches Präparat als Urmafs für geeignet, welches dem käuflichen durch Verreiben mit Alkohol und Waschen mit Äther gewonnen ist. *Piloty.*

Notizen über die Jodstärkereaktion, von C. MEINEKE. (*Chem. Ztg.* 18, 57.)

Jodometrische Schwefelsäurebestimmung in der Handelssalzsäure, von L. RÜRUP. (*Chem. Ztg.* 18, 225.)

Über die Bestimmung von Nitraten in Trinkwasser, von AUGUSTUS H. GILL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 122 und 16, 193.) *Piloty.*

Über die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und der Salpetersäure, von L. ILOSVAY DE NAGY ILOVA. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 216—226.)

Die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks giebt gute Resultate, wenn man sorgfältig bereitete NESSLERSche Lösung anwendet und die zu untersuchende Lösung nicht mehr wie 0.1 g Ammoniak auf 100 ccm enthält. Verf. untersucht weiterhin die Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure von COMBARD und PREUSSE und TIEMANN, von denen er die erstere empfiehlt. Salpetersäure kann nur nach Reduktion zu Ammoniak bestimmt werden. *Rosenheim.*

Über einen Apparat zur raschen Bestimmung von brennbaren Gasen, von G. G. POND. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 692—696.)

Siehe die Originalfigur des vom Ingenieur THOMAS SHAW erfundenen, in Deutschland durch MAX KAEHLER und MARTINI zu beziehenden Apparates. *Morah.*

Über die Gegenwart von nitrosen Dämpfen in den Produkten der Verbrennung von Briquets zur Heizung von öffentlichen Wagen, von M. P. CAZENEUVE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 369—371.)

Über die Bestimmung der sekundären stickstoffhaltigen Produkte bei Verbrennung an der Luft, von ILOSVAY DE NAGY ILOVA. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 272—280.)

Verf. sucht die Frage zu beantworten, ob die Menge der bei der Verbrennung von wasserstoffhaltigen Substanzen an der Luft sich bildenden Stick-

stoffverbindungen (Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure) zu dem Gewicht des verbrennenden Körpers in Beziehungen stehe und findet, daß bei Verbrennung von 1 Kilo Wasserstoff die gebildete Menge am größten sei, bei Verbrennung von 1 Kilo Leuchtgas nur $\frac{1}{4}$ davon und von 1 Kilo Kohlenoxyd nur $\frac{1}{20}$ betrage. Bei Verbrennung von Holzkohle und Koks nimmt nur der in den Substanzen enthaltene Stickstoff teil an der Verbrennung. Verf. zieht aus den Versuchen Folgerungen über die Menge der so auf der Erde entstehenden Menge von Stickstoffverbindungen. *Rosenheim.*

Die Wassergasfabrikation in New-York, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 137—142.)

Das Wassergas und seine Verwendung zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken, von H. STRACHE. (*Journ. Gasbel. Wasserver.* [1894], 37, 26—31.)

Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. *Rosenheim.*

Einwirkung von Hitze auf Äthylen, von VIVIAN B. LEWES. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 90—107 und *Chem. News* 69, 87—89, 103—105, 111—112, 125—127.)

Die Untersuchung ergibt, daß die primäre Zersetzung des Äthylens nach der Gleichung: $3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$ verläuft, während das Endprodukt der Zersetzung der Gleichung $C_2H_4 = C_2 + 2H_2$ entspricht. Zwischen beiden treten zahlreiche Nebenreaktionen infolge von Benzolbildung aus Acetylen auf, welches aus dem Äthylen, sowie bei höherer Temperatur aus Methan, entstanden war. *Moravt.*

Anwendung der Elektrizität, um die verschiedenen Phasen gewisser chemischer Reaktionen zu verfolgen, von J. GARNIER. (*Compt. rend.* 118, 588—589.)

Verf. bringt in ein Thonrohr eine Mischung von Nickeloxyd und Holzkohle, preßt dieselbe durch zwei Stahlstempel zusammen, die in einen Stromkreis eingeschaltet sind, und erhitzt den ganzen Apparat in einem Ofen. Zuerst zeigen die Meßapparate eine geringe Stromstärke und große Spannung an; sowie die Reduktion des Nickeloxydes beginnt, wächst die Stromstärke und nimmt die Spannung ab, bis die Bildung des weniger leitenden Nickelkohlenstoffes auftritt, wobei wieder eine Umkehr der Erscheinungen beginnt. Man kann also elektrisch die Entwicklung eines metallurgischen Prozesses, bei dem die Leitfähigkeiten der gebildeten Verbindungen sich nach Maßgabe ihrer Zusammensetzung unterscheiden, verfolgen. *Rosenheim.*

Über die Minima an elektromotorischer Kraft, die zur Elektrolyse von Elektrolyten erforderlich sind, von M. LE BLANC. (*Compt. rend.* 118, 702—707.)

Über die Elektrolyse der ammoniakalischen Lösungen der Alkalisulfite, von M. G. HALPHEN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 371—372.)

Bei der Elektrolyse von Alkalisulfiten in ammoniakalischer Lösung entsteht Thioschwefelsäure. *Hofmann.*

Eine Modifikation des Literkolbens, von WM. B. GILES. (*Chem. News* 69, 99—100.)

Der Kolben enthält zwei Marken, welche 1000 und 1100 ccm anzeigen. Nach Herstellung einer etwas stärkeren als der gewünschten Titerflüssigkeit werden gerade 100 ccm zur genauen Titerstellung benutzt und die übrige, gerade 1000 ccm betragende Lösung demgemäß verdünnt. *Moravt.*

Tropfflasche für Normallösungen, von F. VANDERPOEL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 156.)

Eine automatische Nullbürette, von EDWARD R. SQUIBB. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 145.)

Eine Druckluftwaschflasche, von W. C. FERGUSON. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 148.)

Ein verbesserter Gooch-Filtertiegel, von W. A. PUCKNER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 710.)

Um das Losreißen der Asbestschicht beim Aufgießen von Flüssigkeit zu vermeiden, wird auf diese Schicht eine durchlöchernte Platinscheibe gelegt. *Piloty.*

Ein Schwefelwasserstoffapparat, von H. A. BISHOP. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 48.) *Piloty.*

Selbstthätige Quecksilberluftpumpe, von F. NEESEN. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 125—128.)

Neuerungen an Waagen, von P. BUNGE. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 131—132.)

Ein Unterrichtshilfsmittel zur Erklärung von (chemischen) Gleichungen, von JAMES LEICESTER. (*Chem. News* 69, 139.)

Vgl. Figur im Original.

Ein Trockenofen, um in Wasserstoffatmosphäre bei Wasserbadtemperatur zu trocknen, von F. W. MORSE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 709.)

Über einen neuen Extraktionsapparat, von L. ETAIX. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 259—260.)

Apparat für fraktionierte Destillation, von C. W. VOLNEY. (*Amer. Journ. Chem. Soc.* 16, 160.)

Apparat für fraktionierte Destillation, von M. OTTO. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 197—200.)

Elektrisches Thermometer für Erhitzungsapparate im Laboratorium, von M. BARILLÉ. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 367—369 und *Compt. rend.* 118, 246—248.)

Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen, von E. C. C. BALY und J. C. CHORLEY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 470—471.)

Dasselbe enthält anstatt Quecksilber flüssige Natriumkaliumlegierung und ist zwischen -8° und $+650^{\circ}$ verwendbar. *Moraht.*

Über eine Vorrichtung zur Verhütung des Siedeverzuges, von VICTOR GERNHARDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 964—965.)

Der an sich zur Vermeidung unregelmäßigen Siedens tadellos wirkende, in Siedegefäßen eingeschmolzene BECKMANN'sche Platinstift wird wegen seines hohen Preises durch einen solchen von rotem Jenaer Einschmelzglas ersetzt; da letzteres die Wärme bedeutend besser leitet als das Apparatenglas, so lassen sich mit minimalen Mehrkosten auch für die Technik tadellos funktionierende Siedegefäße herstellen. *Moraht.*

Über die Elastizität und über die Zug- und Druckfähigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, von A. WINKELMANN und O. SCHOTT. (*Wied. Ann.* 51, 697—729.)

Nachdem Verf. für 18 verschiedene Gläser die Elastizitätskoeffizienten (von 4699—7592 kg pro Quadratmillimeter), die Zugfestigkeit (zwischen 3.5 und

8.5 kg pro Quadratmillimeter), die Druckfestigkeit zwischen 60.6 und 120.8 kg pro Quadratmillimeter experimentell bestimmt haben, stellen sie Gleichungen auf von der allgemeinen Form: $P = ay_1 + a_2y_2 + a_3y_3 + \dots$, welche die drei obengenannten Größen für ein Glas von bekannter chemischer Zusammensetzung aus den Gewichtsmengen $a_1a_2 \dots$ der einzelnen Bestandteile und den für diese ein für allemal bestimmten Werten von y mit befriedigender Genauigkeit berechnen lassen, vorausgesetzt, daß die Zusammensetzung nicht ganz extrem abweicht von den zur Ableitung der Formel herangezogenen Sorten.

Hofmann.

Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, von A. WINKELMANN und O. SCHOTT. (*Wied. Ann.* 51, 730—746).

Der thermische Widerstandskoeffizient F soll die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Temperaturenwechsel ausdrücken, und zwar so, daß je größer F ist, um so größere Temperaturdifferenzen ertragen werden, ehe das Glas springt. Dieser Koeffizient ist nun in mathematische Beziehung gebracht zu den aus der chemischen Zusammensetzung ableitbaren Koeffizienten der Elastizität, thermischen Ausdehnung, thermischen Leitfähigkeit, ferner zur spezifischen Wärme und Zugfestigkeit und zum spezifischen Gewicht. Die Berechnung stimmt mit der Beobachtung im allgemeinen überein.

Hofmann.

Die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers, von R. JONES. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 75—79, 102—106.)

Zur Elektrolyse der Alkalichloride, von F. OETTEL. (*Chem. Ztg.* 18, 69.) *Piloty.*

Zur Fabrikation von Alkalichromaten, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 101—102.)

Verf. behandelt im Anschluß an die Monographie von HAÜSSERMANN über die Chromatindustrie (*Diese Zeitschr.* 5, 101 Ref.) den Betrieb einer der größten amerikanischen Fabriken.

Rosenheim.

Darstellung von Cyaniden, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 69, 186—187.)

Es wird ein Zusatz von Kalk oder Baryumoxyd bei der üblichen Darstellung von Cyanalkalien empfohlen, da sich Ca- oder Ba-Cyanide leichter bilden, jedoch durch Alkalikarbonate leicht zersetzt werden.

Moraht.

Notizen über Schwefelsäure-Fabrikation in Amerika, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 133—137.)

Schwefelkohlenstoff-Fabrikation und Raffination zu Zalatus in Ungarn, von J. FARBAKY. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 225—231.)

Weitere Beiträge zur Analyse von Fischguano, Poudrette und dergl. Substanzen, von MATS WEIBULL. (*Chem. Ztg.* 18, 31.)

Die Löslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen, von L. GEBEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 193—197.)

Bestimmung des Eisengehaltes in Pflanzen- und Tierasche, von M. RIPPER. (*Chem. Ztg.* 18, 133.)

Piloty.

Abwasserreinigung, von H. SCHREIB. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 233—236.)

Über die Zusammensetzung des Wassers der Drause von Chablais und der Rhone bei ihrem Einfluß in den Genfer See, von A. DELBECQUE. (*Compt. rend.* 118, 36—37.)

Der Gehalt des Regenwassers an Chlor, von N. PASSERINI. (*Biederm. Centralbl.* 23, 1.)

Versuche über Schlackencement, von R. W. MAHON. (*Journ. Frankl. Inst.* 137, 184—190.)

Schlacken von geringem Silicium —, aber hohem Kalk- oder Aluminiumgehalt eignen sich am besten zur Cementbildung. Der beste Cement entsteht aus solchen Schlacken durch Zusatz von etwa 25 Gewichtsteilen gebranntem Kalk zu 100 Teilen Schlacke. *Moraht.*

Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Portlandcement, von Th. B. STILLMANN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 161, vergl. 15, 181.)

Über den Scottschen Cement, vorläufige Mitteilung von G. GIBOIS. (*Gaz. chim.* [1894], 1, 23.)

Verfasser unterzog den nach Vorschrift von H. D. Scott aus Calciumsulfat und Calciumoxyd dargestellten Cement einer mikroskopischen und chemischen Untersuchung. Die erstere, ausgeführt an einem Cement aus je 2 Molekülen CaSO_4 und CaO , ergab eine amorphe, glasige Grundmasse, in welche eine krystallinische Substanz von zackigem Umriss eingebettet war. Der krystallinische Teil ist stark doppelbrechend, verhält sich wie Anhydrid und ist der vorherrschende Anteil, welcher der ganzen Masse ein weißliches Aussehen gibt. Außerdem wurden einige Nadeln beobachtet, die sich wie Gyps verhalten. Hat Wasser einige Monate auf den Cement eingewirkt, so ist die Struktur etwas anders. Die Grundmasse ist granuliert und enthält sehr schwach brechende Nadelchen und unregelmäßige Blättchen eingebettet. Außerdem wurden noch minimale Mengen von Eisenoxydblättchen beobachtet. Chemisch wurden nur die Krystalle untersucht, die sich bildeten beim Ausschütteln eines Gemenges von 2 Molekülen CaSO_4 mit 3 Molekülen CaO und Verdunsten der Lösung. Die Analysen zeigten, daß in der That eine Tendenz zur Bildung basischen Salzes vorhanden ist. Die Löslichkeit in Wasser beträgt für Sulfat berechnet 1.628‰ und für Hydrat berechnet 1.633‰ (13°). (Für reines Sulfat beträgt sie ca. 2‰, für reines Hydrat 1.315‰.) *Sertorius.*

Über den Schwefel im Eisen, von A. LEDEBUR. (*Stahl u. Eisen* [1894] 14, 336—341.)

Enthält ein Referat über eine als Dissertation (Erlangen 1893) erschienene Arbeit von K. HILGENSTOCK, in der das Verhalten schwefelhaltiger Verbindungen im Eisen, sowie das des Schwefeleisens zu anderen bei der Eisendarstellung eine Rolle spielenden Körpern (Mangan, Aluminium, Chrom, Nickel, Siliciumsen) geprüft wird. *Rosenheim.*

Über verdichtete Gase und nahtlose Stahlbehälter (Flaschen), von K. BURG. (*Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg.* [1894] 37, 31—34.)

Vortrag, gehalten im Polytechn. Verein München. *Rosenheim.*

Versuche zur Bestimmung von Graphit in Rohmaterial, von FRANK L. CROBAUGH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 104.)

Notiz über Bestimmung von Nickel in Stahl, von JOSEPH WESTESSON. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 110.)

Eine etwas einfachere Methode als die in obigem Referat mitgeteilte — Fällung des Eisens mit Natriumacetat, des Mangans darauf mittels Ammoniak und des Nickels im Filtrat vom Mangan durch Elektrolyse —, welche allerdings auf Cu keine Rücksicht nimmt, soll ebenfalls zu befriedigenden Resultaten führen. Die Analyse ist mit Zuhilfenahme der Nacht in 24—30 Stunden beendigt. *Piloty.*

Bestimmung von Nickel in Nickelstahl, von E. D. CAMPBELL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 96.)

Das Prinzip dieser ausgearbeiteten Methode ist folgendes: Das Eisen wird als Phosphat aus kalter, stark essigsaurer Lösung gefällt, wobei es frei von Nickel ist, aber eine geringe Quantität Kupfer enthalten kann. Das Kupfer wird von Mangan und Nickel in salzsaurer Lösung durch Fällung mit granuliertem Blei getrennt; Mangan und Blei werden vom Nickel durch kalte ammoniakalische Lösung von Natriumphosphat geschieden und das Nickel im Filtrat vom Mangan- und Bleiphosphat entweder durch Titration mit Normalkaliumcyanid, oder durch Elektrolyse bestimmt. Der gewöhnliche Fehler für Nickel überschreitet bei dieser Methode 0.0003—0.0005 g nicht.

Piloly.

Chlorierende Röstung armer Nickelerze, von W. STAHL. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1894], 58, 105—106.)

Laboratoriumsnotizen, von JAMES S. DE BENNEVILLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 65.)

Diese Notizen enthalten Analysen von Beryll aus Fahlun in Schweden und eine vorläufige Mitteilung über die Bestimmung der geringen Mengen von Verunreinigungen in verschiedenen Kupfersorten.

Piloly.

Versuche zur Analyse von Rohkupfer, Messing und Bronze, von J. S. DE BENNEVILLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 133.)

Die Resultate der Analyse und die experimentellen Daten zur vorigen Notiz.

Piloly.

Über neuere Kupferlegierungen (Duranametall), von G. v. KNORRE. (*Zeitschrift angew. Chem.* [1894], 238—239.)

Duranametall, eine von Dürener Metallwerken hergestellte Legierung, die sich durch große Festigkeit, Schmiedbarkeit und geringes spezifisches Gewicht auszeichnet, bisher aber fast ausschließlich von den Torpedowerkstätten der deutschen Marine benutzt wurde, hat nach den Untersuchungen des Verfassers bei 16° ein spezifisches Gewicht von 8.077 und folgende Zusammensetzung:

Zn + Sb	2.22%
Fe	1.71 „
Al	1.70 „
Cu	64.78 „
Zn	29.50 „
	<hr/>
	99.91%

Rosenheim.

Gold, von C. SCHNABEL. (*Zeitschr. Ver. deutsch. Ingen.* [1894], 38, 47—52.)

Zusammenstellung und Beschreibungen der wichtigsten Neuerungen in der Goldverhüttung: des MAC ARTHUR-FORREST-Prozesses (Cyanverfahren), des Chlorationsprozesses, der Scheidung von Gold und Silber durch Elektrolyse und der Huntingtonmühle für Goldamalgamation.

Rosenheim.

Die Fabrikation und der industrielle Wert von Aluminiumlegierungen, von J. H. J. DAGGER. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894], 13, 4—10.)

Aus dem reichen Material dieser Arbeit seien nur folgende Punkte hervorgehoben: Die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer enthalten 1—11%, oder 90—99% Aluminium; alle Zwischenstufen sind für die technische Verwendung zu spröde. Die Legierung mit 11% Aluminium ist äußerst hart. Die Eigenschaften der wichtigsten ternären Legierungen des Aluminiums werden

beschrieben. Beim Gießen von Eisen und Stahl ist ein Zusatz von Aluminium sehr vorteilhaft. Es werden dadurch gebundener Kohlenstoff in fein verteilten Graphit umgewandelt, die Oxyde des Eisens und Siliciums reduziert und die festen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, die im Metall vorhanden sind, zersetzt. *Rosenheim.*

zur Probenahme von Metallaschen für die chemische Untersuchung, von E. JENSCH. (*Chem. Ztg.* 18, 70.)

über Probenahmen von Zinkasche für die chemische Untersuchung, von L. RÜRUP. (*Chem. Ztg.* 18, 32.)

über die Bildung von Roheisen in der Zinkmuffel, von E. JENSCH. (*Chem. Ztg.* 18, 101.) *Piloty.*

über die Kondensation von Gasen und die direkte Gewinnung des Zinks im Schachtofen, von W. HEMPEL. (*Berg - Hüttenm. Ztg.* [1893], 52, 355—360, 365—370.)

Verfahren und Apparat zur Wertbestimmung des Zinkstaubes, von FRANZ MEYER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 231—232.)

Der durch Schwefelsäure aus Zinkstaub entwickelte Wasserstoff wird gasvolumetrisch gemessen, statt nach der Methode von FRESSENIUS über Kupferoxyd verbrannt (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 465) und als Wasser gewogen zu werden. Der vom Verf. hierzu konstruierte Apparat ist aus der Abbildung in der Originalmitteilung leicht verständlich. *Rosenheim.*

zur Untersuchung zinksilikathaltiger Zinkblenden, von E. JENSCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 155—157.)

Ein Blendenschlich aus den Ostalpen enthielt ein Zinksilikat, das sich in Säuren nicht löste, und erst beim Aufschließen mit Soda seinen ganzen Zinkgehalt abgab. Der beim Aufschluss erhaltene Zinkgehalt war um mehr als $\frac{1}{10}$ größer, als der bei der Behandlung des Minerals mit Säuren erhaltene. Es ist daher bei Zinkanalysen auf solche nicht zersetzbare Silikate Rücksicht nehmen. *Rosenheim.*

Mineralogie und Krystallographie.

neue Versuche zur künstlichen Darstellung des Diamants, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* [1894], 118, 320—326.)

Da die bisherigen Versuche (vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 475 R.; 6, 196) nur sehr spärliche Produkte ergaben, wurden Versuche gemacht, als Lösungsmittel für Kohlenstoff Wismut zu verwenden. Dieselben scheiterten daran, daß bei der raschen Abkühlung der Schmelze im Wasser eine heftige Explosion eintrat, bei welcher das ganze Material zerstäubt wurde.

Um die Abkühlung zu beschleunigen, wurde ferner die früher beschriebene mit C gesättigte Eisenschmelze in Eisenfeile gekühlt, wobei durch die gute Leitfähigkeit die Temperatur rasch erniedrigt wurde. Es entstanden so einige gerundete Körner von Diamant, welche häufig schwarze Einschlüsse wie die natürlichen zeigten. Ein Versuch, die Abkühlung in geschmolzenem Zinn auszuführen, lieferte kein Resultat, da sich eine Legierung von Eisen und Zinn

bildete. Besser waren die Erfolge bei Anwendung von geschmolzenem Blei, es lösten sich dabei kleine Kügelchen von der Hauptmasse ab, welche an die Oberfläche stiegen. Aus diesen erhielt Verfasser verhältnismässig große wasserklare Krystalle von Diamant, an deren einem hemiädrische Formen beobachtet wurden. Die Krystalle haben gerundete Kanten, die Flächen sind teils spiegelnd, teils mit rundlichen Vertiefungen bedeckt, genau wie dies bei den natürlichen der Fall ist. Auch die Erscheinung, welche einzelne Krystalle zeigten, nach einiger Zeit von selbst zu zerspringen, wird an natürlichen Diamanten häufig beobachtet. Im polarisierten Licht zeigen die Krystalle schwache anomale Doppelbrechung. Eine mit 15.5 mg kleiner Fragmente ausgeführte Analyse ergab, daß die Substanz reiner C ist. Da das spez. Gewicht der Krystalle = 3.5 ist, da sie ferner Rubin ritzen, bei etwa 900° verbrennen und der Behandlung mit Säuren und der Oxydation mit KClO_3 und HNO_3 widerstehen, kann es sich nur um Diamant handeln. Weinschenk.

Diamant in Meteoriten, von O. W. HUNTINGTON. (*Proc. Amer. Ac.* 29, 204 bis 211.)

Ausdehnung des Diamant durch die Wärme, von J. JOLY. (*Nature* [1894], 480—481.)

Ein kleiner Diamant wurde in einer engen Platinhülse eingeschlossen unter das Mikroskop gebracht, und das Platin durch einen elektrischen Strom erhitzt, wobei die Temperatur durch Schmelzung von Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt gemessen wurde. Die Ausdehnung wurde direkt durch Messung des mit 55facher Vergrößerung projizierten Bildes bestimmt. Bei niederen Temperaturen ist die Ausdehnung langsam und gleichmäßig und nimmt bei ungefähr 750° sehr stark zu bis etwa 850°, bei welcher Temperatur das Mineral in der Luft zu brennen beginnt. Hieraus folgt, daß zur Bildung von Diamant hoher Druck notwendig ist, wie dies ja auch bei der künstlichen Darstellung des Diamant durch MOISSAN der Fall ist. Weinschenk.

Das Meteoreisen von Smithville, De Kalb Cy, Tennessee, von O. W. HUNTINGTON. (*Proc. Amer. Ac.* 29, 251—260.)

In diesem Meteoreisen, welches seiner Bauschanalyse nach mit anderen „oktaëdrischen“ Eisen übereinstimmt, wurde die Anwesenheit von Cliftonit, sowie von farblosen Körnern mit den Eigenschaften des Diamant konstatiert. Weinschenk.

Die spezifischen Gewichte einiger Edelsteine, von A. LIVERSIDGE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 205.)

Über magnetische Eisenhydroxyde, von B. KORMANN. (*Zeitschr. deutsch. geol. Ges.* [1893], 45, 508—509.)

Die chemische Untersuchung von magnetischen Brauneisenknollen ergab die Abwesenheit von Eisenoxydul. Magneteisen kann somit der Grund ihres magnetischen Verhaltens nicht sein. Weinschenk.

Über einige Mineralien von Neukaledonien, von A. LACROIX. (*Compt. rend.* [1894], 118, 551—554.)

Über ein neues Mineral in einer Lava vom Ätna, von G. BASILE. (*Atti accad. gioenia scienc. nat. Catania* [1893], [4] 6, mem. 6.)

Chemisch-mineralogische und petrographische Beiträge, von L. BUSATTI. (*Atti soc. Tosc. scienc. nat. Pisa* [1894], 13, 1—19.)

Die Turmaline von Elba, von GIOV. D'ACHIARDI. (*Atti soc. Tosc. scienc. nat. Pisa* [1894], 13, 229—321.)

Über den Senarmontit von Nieddoris in Sardinien und seine Begleitmineralien, von DOM. LOVISATO. (*Atti reale accad. Lincei* [1894], [5] 3, 82—89.)

In den Nickellagerstätten von Nieddoris im Bergbezirk Iglesias auf Sardinien wurden Nickel- und Kobalterze ausgebeutet. Es wurde die Anwesenheit von Arsen-Antimonnickel, Breithauptit, Ullmannit, Gersdorffit, Speiskobalt, Millerit, Pyrit, Kupferkies, Blende, Bleiglanz, Misspickel, sowie von Quarz und Spatheisen konstatiert und zum Teil analytisch festgestellt. Als sekundäre Bildungen finden sich Valentinit in nadelförmigen Krystallen, sowie kleine Oktaëder von Senarmontit, welche beide aber nur selten beisammen vorkommen.

Weinschenk.

Zinkenit von Cinque valle im Val Sugana (Südtirol), von F. VON SANDBERGER. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 196.)

Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe, von R. BRAUNS. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 205—244.)

Die von CLARKE und SCHNEIDER in ihren „Experimentaluntersuchungen über die Konstitution der natürlichen Silikate“ (vergl. *Zeitschr. Krystallogr.* 18, 391) benutzte Methode der Zerlegung von Silikaten im trockenen Chlorwasserstoffstrom stellt sich deshalb als fehlerhaft heraus, weil die betreffenden Mineralien bei der angewandten Temperatur selbst Wasser abgeben, und infolgedessen nicht trockenes, sondern feuchtes Chlorwasserstoffgas die Zerlegung bewirkte, so daß die Einwirkung vielmehr von der Höhe der Wasserabgabe abhängt und keine Schlüsse auf die Konstitution der betreffenden Silikate zuläßt. Was die Konstitutionsformel des Serpentin anbelangt, so nimmt der Verfasser an, daß diese unsymmetrisch ist, da das Mineral beim Schmelzen in Olivin und Enstatit zerfällt. Was das Verhältnis von Serpentin zu Chlorit betrifft, so wird wegen der großen Lücken in der Mischungsreihe der „Serpentin- und Amesitsubstanz“ TSCHERMAKS, auf welche letzterer schon aufmerksam machte (vergl. Ref. *Zeitschr. Krystallogr.* 21, 415), sowie wegen der Verhältnisse der Krystallisationsfähigkeit der verschiedenen Glieder eine Isomorphie nicht für wahrscheinlich erachtet, sondern vielmehr geschlossen, daß die Chloritgruppe aus einer Anzahl im Verhältnis der Morphotropie stehenden Familien bestehe. Und zu einem ähnlichen Resultat gelangt Verfasser für die Glimmergruppe.

Weinschenk.

Über die sogenannte Sanduhrform der Augite, von JOS. BLUMRICH. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* 13, 239—255),

Über Chiastolith, von F. BECKE. (*Ebenda* 256—257),

Sanduhrförmig gebaute Krystalle von Strontiumnitrat, von A. PELIKAN. (*Ebenda* 258—259),

Der Aufbau der Krystalle aus Anwachskegeln, von F. BECKE. (*Lotos* [1894], 14, 1—18.)

Eine eingehende Untersuchung der „sanduhrförmig“ gebauten Augite, welche in basischen, alkalireichen Eruptivgesteinen so weit verbreitet sind, führt zu dem Resultat, daß die verschieden gefärbten und auch optisch verschiedenen Sektoren eines derartigen Krystalls gleichzeitiger Bildung sind, und daß ver-

schiedene Krystallflächen chemisch verschiedene Substanz anlagern, Bildungen, welche im fertigen Krystall wie Pyramiden erscheinen, deren Basis die Krystallflächen sind. Diese werden von BECKE als Anwachskegel bezeichnet. Diese Anwachskegel können auch durch andere Momente als direkt nachweisbare chemische Verschiedenheiten, welche natürlich nur bei isomorphen Mischungen möglich sind, hervortreten; so lassen sich die eigenartigen Anordnungen kohligter Einschlüsse im Chiasolith, die sanduhrförmige künstliche Färbung von Strontiumnitratkrystallen auf derartige Anwachskegel zurückführen, wobei einzelne Flächen während des Wachstums größere Mengen von Einschlüssen aufnehmen als andere, wie dies häufig beobachtet ist. Auch Zwillingsbildungen, Ätzerscheinungen und optische Anomalien stehen oft in sehr inniger Beziehung zu den Anwachskegeln. Weinschenk.

Über die Zonarstruktur der Plagioklase, von RICH. HERZ. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* 13, 343—348.)

Durch optische Untersuchung von Spaltstücken, sowie durch Ätzversuche wird nachgewiesen, daß die Erscheinung des zonaren Aufbaus von Plagioklasen in Eruptivgesteinen auf einen Wechsel in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Schichten, nicht auf Verschiedenheiten in der krystallographischen Orientierung zurückzuführen ist. Weinschenk.

Über Göthit, Limonit und roten Glaskopf, von A. PELIKAN. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* 14, 1—12.)

Über das Vorkommen von Baryt und Hornstein in Gängen im Porphyry von Teplitz, von DR. LAUBE. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* 14, 13—16.)

Über die Funkenspektren einiger Mineralien, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* [1894], 118, 591—594 und 746—749.)

Sulfide von Schwermetallen, welche die Elektrizität gut leiten, geben die Linien der in ihnen enthaltenen Schwermetalle, wie Versuche an Pyrit, Kupferglanz, Silberglanz, Zinnober, Stannin, Wismutglanz, Antimonglanz, Realgar und Kupferkies ergaben, ebenso giebt Zorgit das Spektrum von Blei und Kupfer, während beim Tetradymit neben demjenigen des Wismut auch die Linien des Tellur sichtbar waren. Schlechte Leiter, wie Hauerit und Zinkblende gaben nur nach Befeuchten mit HCl flüchtige Spektren der entsprechenden Schwermetalle. Von Oxyden gaben Cuprit, Kassiterit und Anatas deutliche Spektren der Metalle, dagegen konnte bei Rutil und Eisenglanz gar nichts beobachtet werden. Arsenide geben neben den Linien der Schwermetalle diejenigen des Arsen; wo Antimon vorhanden ist, wird auch dies im Spektrum erkennbar, nirgends aber der Gehalt an Schwefel. Auch einige Halogenverbindungen der Schwermetalle zeigten die entsprechenden Spektren. (Vergl. hierzu die Abhandlung von OTTO VOGEL: Über die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineraluntersuchungen, *Diese Zeitschr.* 5, 43 bis 62.) Weinschenk.

Über die Dimorphie des Kaliumfluoborat, von C. MONTMARTIN. (*Atti reale accad. Lincei* [1894] [5] 8, 339—342.)

Das Kaliumfluoborat scheidet sich aus heißer wässriger Lösung beim Erkalten in winzigen regulären Krystallen — Oktaëder mit Dodekaëder — aus, aus kalter Lösung bilden sich beim Verdunsten rhombische Krystalle, welche dicktaffig nach der Basis sind. Die krystallographische Bestimmung ergab das Axenverhältnis: $a : b : c = 0.7898 : 1 : 1.2830$. Weinschenk.

ber die Krystallform einiger Lithiumsalze, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 171—184.)

Die Krystalle des Kaliumlithiumsulfats, ebenso wie die des Kaliumlithiumlenats, des Kaliumsulfatlithiumchromats und die Mischkrystalle von Kaliumhiumsulfat und Kaliumlithiumchromat, von Kaliumlithiumsulfat und Kaliumhiummolybdat gehören einer isomorphen Reihe an, welche in der ersten hemimorphie des hexagonalen Systems krystallisiert, was durch die Zirkularlarisation einerseits, durch die pyroelektrischen Eigenschaften andererseits festgestellt wurde. Komplizierte Zwillingsverwachsungen verdecken sehr häufige Zirkularpolarisation und bringen scheinbare optische Anomalien hervor.

Weinschenk.

ber die Isomorphie von Sulfaten, Selenaten, Chromaten, Molybdaten und Wolframaten, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], I, 185—195.)

An einer Reihe von Salzen vom Typus $3(\text{Na}_2\overset{\text{VI}}{\text{RO}}_4 + 3\text{H}_2\text{O}) + (\text{Li}_2\overset{\text{VI}}{\text{RO}}_4 + 3\text{H}_2\text{O})$, wobei $\overset{\text{VI}}{\text{R}}$ = Schwefel, Selen, Chrom, Molybdän und Wolfram ist, wurde konstatiert, daß dieselben sämtlich in der rhomboëdrisch hemimorphen Abteilung des hexagonalen Systems krystallisieren und sehr nahe übereinstimmende Axenverhältnisse besitzen. Auch an einzelnen anderen Salzen der betreffenden Säuren wurden analoge Verhältnisse beobachtet.

Weinschenk.

ber die pyroelektrischen Eigenschaften und die Krystallform des Prehnits, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], Beil.-Bd., 9, 134—146.)

Aus den Ätzfiguren und dem pyroelektrischen Verhalten geht hervor, daß der Prehnit rhombisch-hemimorph krystallisiert.

Weinschenk.

Mitteilungen zur Kenntnis der regulär krystallisierenden Salze, von L. WULFF. (*Sitzungsber. K. preuss. Akad. Wiss. Berlin* [1894], 20, 387—393.)

ber die künstliche Darstellung des Beryll, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], 1, 275—276.)

Beryll wurde nach der schon von EBELMEN mit Erfolg benutzten Methode der Schmelzung mit Borsäure dargestellt, und zwar wurde zunächst aus einer Lösung von 3BeSO_4 und $1\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mittels Natronwasserglas das Silikat ausgefällt, dieses sodann scharf getrocknet und hierauf 6 g der so gewonnenen Substanz mit 2.5 g geschmolzener Borsäure 3 Tage lang in einem Porzellanfen bis etwa 1700° erhitzt. Das Resultat waren farblose hexagonale Blättchen mit den physikalischen Eigenschaften des Beryll, deren Analyse zur Formel $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$ führt.

Weinschenk.

ber die chemische Zusammensetzung und die Krystallform des künstlichen Zinkoxyds und Wurtzits, von H. TRAUBE. (*Jahrb. Mineral.* [1894], Beil., 9, 147—153.)

An wasserhellen Krystallen von Zinkoxyd aus Zinkdestillationsgefäßen der Friedrichshütte bei Tarnowitz in Schlesien, welche, wie die Analyse ergab, vollkommen rein waren, wurde das Axenverhältnis $a:c = 1:1.60322$ bestimmt. Verfärbte Krystalle ergaben, daß dieses sich durch sehr geringe Beimengungen von CdO , FeO , MnO sehr bedeutend ändert. Ebendort fanden sich in Schlacken ebenfalls Krystalle von Wurtzit, welche geringe Beimengungen von FeS , MnS und PbS enthielten.

Weinschenk.

Über die weite Verbreitung von Baryum und Strontium in Silikatgesteinen,

Bestimmung geringer Mengen von Baryum und Strontium in Silikatanalysen,

Aufforderung zur genaueren Ausführung chemischer Gesteinsanalysen,
von W. F. HILLEBRAND. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* [1894] 16, 81—93.)

In einer größeren Anzahl von Silikatgesteinen, deren Analysen im Laboratorium der United States geological Survey ausgeführt wurden, konnte ein sehr konstanter Gehalt an BaO und SrO konstatiert werden. Dieser ist zu meist unter 0.1 % für jedes, erreicht aber hin und wieder 0.5 %. Die systematische Bestimmung derselben könnte im Lauf der Zeit, wenn eine Übersicht einer großen Anzahl derartiger Bestimmungen vorliegt, dem Petrographen manchen Nutzen bringen. Es wird sodann darauf aufmerksam gemacht, daß bei der gewöhnlichen Fällung der alkalischen Erden als Oxalate, das BaO wegen der leichteren Löslichkeit seines Oxalats leicht übersehen wird, was allerdings für SrO weniger zu befürchten ist. Wo es sich um die Trennung und Bestimmung geringer Mengen von SrO und BaO neben viel CaO, wie in den Silikatgesteinen handelt, schlägt Verfasser vor, die alkalischen Erden zweimal als Oxalate zu fällen, wobei man nahezu alles CaO und SrO erhält, welche dann wieder durch Behandeln der Nitrats mit Äther-Alkohol getrennt werden, und dann das BaO, welches, wenn nur in geringer Menge vorhanden, ganz in das Filtrat ging, mittels Schwefelsäure niederschlagen oder auch die letztere Bestimmung in einer besonderen Probe durch Zersetzung mit HF und H₂SO₄ auszuführen.

Weinschenk.

Bücherschau.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien von H. BEHRENS. Verlag von LEOPOLD Voss. Hamburg und Leipzig 1894, 164 S. Text und 16 Tafeln.

Der Versuch, mikroskopische Untersuchungsmethoden beim Studium des Gefüges der Metalle und ihrer Legierungen anzuwenden, darf als ein sehr glücklicher bezeichnet werden. Eine eingehende Anleitung zur Herstellung des Beobachtungsmaterials bildet die Einleitung des Buches, wobei namentlich mit Recht betont wird, daß nur unter den größten Vorsichtsmaßregeln geschliffene und feinpolierte Platten geeignet sind, zum mikroskopischen Studium des Gefüges verwendet zu werden, wie solche ja bisher schon bei der Untersuchung von Meteoreisen dienen. Das chemische und physikalische Verhalten von solchen Platten, welche aus verschiedenen Metallen und Legierungen hergestellt wurden, bildet nun den Hauptteil des Buches, aus welchem nicht nur der Techniker wichtige Fingerzeige für die Verwendbarkeit von bestimmten Legierungen für seine Zwecke entnehmen kann, sondern in welchem auch der Chemiker viel neues über die Mischbarkeit der einzelnen Metalle findet und namentlich über die Form, in welcher sich einzelne bestimmte Metallverbindungen in den Legierungen vorfinden. Dabei ist die Ausstattung des Buches eine vortreffliche, und namentlich tragen die zahlreichen schön ausgeführten Tafeln viel dazu bei, das im Text Besprochene anschaulich zu machen.

Weinschenk.

Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R=Referat, C=Citat.

- A.**
reinigung (H. Schreib)
Metallderivate (E. H. Keiser)
en (Francis C. Phillips)
aktionen (Francis C. Phil-
Verhalten in der Hitze
. Lewes) 438 R.
Unempfindlichkeit (V. H.
5 R.
nstliche Darstellung (Helge
1) 87 R.
onium, s. u. Stickstoff
stoffverbindungen.
ride, Elektrolyse (F.
0 R.
omate, Fabrikation (G.
0 R.
ite, Elektrolyse ihrer am-
schen Lösungen (M. G.
438 R.
eaktionen (Francis C. Phil-
n, Einwirkung auf Chloride,
, Sulfate (A. Rossel und
337 R.
ndige Oxydation (Pionchon)
msuperoxyd.
nlegierungen, Fabrika-
ndustrieller Wert (J. H. J.
42 R.
omate (S. Löwenthal) 355,
, Kolorimetrische Bestim-
vay de Nagy Ilosva) 437 R.
Ammoniak, Verhalten zu einigen
Superoxyden (O. Michel und E. Grand-
mougin) 77 R.
Ammoniumamidochromat (S. Lö-
wenthal) 362.
Ammoniumarsenat, Verhalten zu
Ammoniummolybdat 31, zu Arsen-
säure 31, zu Molybdänsäure 27, (C.
Friedheim und Jos. Meschoirer, Gibbs,
Pufahl).
Ammoniumchlorid, Verhalten zu
Eisenoxyd (H. Arctowski) 378.
Ammoniumchlorochromat
(S. Löwenthal) 357.
Ammoniumpalladiumbromür (E.
F. Smith und W. Wallace) 381.
Ammoniumparawolframat, Ver-
halten gegen Ammoniumvanadat (C.
Friedheim und E. Löwy) 23.
Ammoniumphosphat, Verhalten zu
Ammoniummolybdat (Zenker, Fried-
heim und Meschoirer) 33.
Ammoniumphosphorluteowol-
framat, Verhalten gegen Ammo-
niumbikarbonat (F. Kehrmann und
E. Böhm) 388.
Ammoniumplatinchlorid, Verhal-
ten bei gleitendem Druck (M. Carey
Lea) 7, 9.
Ammoniumvanadat s. u. Ammo-
niumparawolframat.
Anamesit von Rüdigheim bei Hanau
und beauxitische Zersetzungsprodukte
desselben (Th. Petersen) 345 R.
Antimon s. Quecksilber.
Apparate: Apparat für fraktionierte
Destillation (C. W. Volney; M. Otto)
439 R.
— für Sublimation (G. Oddo) 206 R.

Apparat, zur raschen Bestimmung brennbarer Gase (G. G. Pond) 437 R.
 — zur Verhütung des Siedeverzuges (Vict. Gernhardt) 439 R.
 — Bürette, automatische (M. Guichard) 207 R., 344 R., (Edw. R. Soibl) 439 R.
 — Druckluftwaschflasche (W. C. Ferguson) 439 R.
 — Exsiccatoren; Fehlerquelle beim Gebrauch der mit Schwefelsäure gefüllten (G. H. Johnson) 203 R.
 — Extraktionsapparat (L. Etaix) 439 R.
 — Extraktionsapparat für analytische Arbeiten (W. Büttner) 206 R.
 — Extraktionsapparat für in Flüssigkeiten gelöste Gase (Edg. B. Truman) 344 R.
 — Extraktor, automatischer (W. D. Horne) 206 R.
 — Gebläse, elektrisches (H. N. Warren) 344 R.
 — Gooch-Filtriertiegel, verbesserter (W. A. Puchner) 439 R.
 — Hilfsmittel zur Erklärung chemischer Gleichungen (James Leicester) 439 R.
 — Literkolben, neuer (Wm. B. Gills) 438 R.
 — Ofen, elektrischer, mit strahlender Wärme (H. Moissau) 206 R.
 — Quecksilberluftpumpe, selbstthätige (F. Neesen) 439 R.
 — Schwefelwasserstoffapparat (F. W. Küster) 344 R., (H. A. Bishop) 439 R.
 — Thermometer, elektrisches, für Erhitzungsapparate im Laboratorium (M. Barillé) 439 R.
 — — für höhere Temperaturen (E. C. C. Baly) 439 R.
 — Trockenofen, um in Wasserstoffatmosphäre bei Wasserbadtemperatur zu arbeiten (F. W. Morse) 439 R.
 — Tropfflasche für Normallösungen (F. Vanderpoot) 439 R.
 — Ureometer, verbessertes (J. J. D. Horne) 206 R.
 — Wagenneuerung (P. Bunge) 439 R.
 Argyrodit (A. Weisbach) 346 R.

Arsen, elektrolytische Trennung von Kupfer (E. F. Smith) 41.
 — gelbes (J. W. Retgers) 316, (Schuller) 317 C.
 — Nachweis und Abscheidung bei Gegenwart von Antimon und Zinn (F. A. Gooch und B. Hodge) 268.
 — s. Quecksilber.
 Arsenige Säure, Doppelsalz mit Kalium und Schwefelsäure (A. Stavenhagen) 430 R.
 Arsenosulfate des Ammoniums 293, des Kaliums 289, des Natriums 293 (C. Friedheim und J. Mozkin).
 — des Natriums (Setterberg, Mitscherlich) 289 C.
 Atomgewichte nach Stafs, wahrscheinlichste Werte (J. Thomsen) 419 R.
 — exakte, ausgehend vom Silber als Normalsubstanz (G. Hinrichs) 419 R.
 — System (G. Hinrichs) 419 R.
 Augite, sanduhrförmige (F. Becke, Jos. Blumrich) 445 R.
 Ausdehnungsgesetz von Mendelejeff (R. Luther) 74 R.
 Axinit, Konstitution (Clarke, Jannasch, Rammelsberg) 70.
 — von Bourg d'Oisans in der Dauphiné, Zusammensetzung (P. Jannasch und James Locke) 57.

B.

Baryt, Vorkommen im Porphyr von Teplitz (Tr. Laube) 446 R.
 Baryum, Atomgewicht (Th. W. Richards) 89, 124.
 — Bestimmung geringer Mengen in Silikaten (F. W. Hillebrand) 448 R.
 — Bestimmung, maßanal. (M. Vixen) 81 R.
 — Verbreitung in Silikatgesteinen (F. W. Hillebrand) 448 R.
 Baryumchlorid, Eigenschaften 90, Verhalten in der Hitze 93, Reindarstellung 95 (Th. W. Richards).
 Baryumphosphate analog dem Apatit und der Thomasschlacke (Casimir von Woyczynski) 310.

salze, elektrische Leitfähigkeit (A. C. Mac Gregory) 331 R.
Sulfat, Fällung bei Gegenwart von Kieselsäure und Zersetzung durch Flusssäure (J. F. Johnson) 136 R.

Affinitätsgrößen (G. Bredig)

unlösliche anorganische, Gradfinität (M. J. Mijers) 411 R.
Lösungen, polarimetrische (J. Bel) 74 R.

künstliche Darstellung (H. B. Jones) 447 R.

Bestimmung, elektrische (A. B. Jones) 342 R., (A. Kreichgauer)

Bestimmung, volumetrische (A. P. Jones) 205 R., (M. P. Bayrac) 206 R.
Bestimmung, volumetrische und Trennung (Lindemann und Mottell) 81 R.
Bestimmung von Kupfer durch Elektrolyse (H. Nissen) 206 R.

Quecksilber.

Eigenschaften (A. Bonnet)

Chlorid (H. Friedrich) 79 R.
Bestimmung (H. N. Warren) 203 R.
Bestimmung (H. N. Warren) 201 R.
Bestimmung, volumetrische (H. N. Warren) 344 R.

Bestimmung, bes. in Weinsäure (P. Jones) 435 R.

Bestimmung (A. Gorgeu) 86 R.

Bestimmung (E. Hussak) 85 R., (L. J. Jones) 347 R.

Bestimmung (Ferd. Jones) 207 R.

Jod.

Analyse (J. S. de Benneville)

C.

Bestimmung, elektrolytische Trennung von Kupfer (E. F. Smith) 40.

Bestimmung, elektrolytische Trennung von Nickel (E. F. Smith) 42.

Quecksilber.

Cadmiumkaliumsubphosphat, saures (C. Bansa) 146.

Calcium, volumetrische Bestimmung (M. Vizern) 81 R.

Calciumplumbat s. Sauerstoff.

Calciumsalze, elektrische Leitfähigkeit (A. C. Mac Gregory) 331 R.

Carborundum, Härte (G. F. Kunz und O. W. Huntington) 211 R.

Cement, Scott'scher (G. Giorgis) 441 R., Prüfung von Portland- (Th. B. Stillmann) 441 R., Schlacken- (R. W. Machon) 441 R.

Cer, Trennung von Lanthan und Didym (G. Bricout) 335 R.

— Trennung von Thorium durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium (L. M. Dennis und F. L. Kortright) 35.

Cerichromat (G. Bricout) 335 R.

Cerit, Zusammensetzung (Wolcott Gibbs) 78 R.

Chemie, vergleichende (Emmerson Reynolds) 198 R.

— und Problem der Materie (J. Wislicenus) 419 R.

Chiastolith (F. Becke) 445 R.

Chlor, Bildung beim Erhitzen von Kaliumchlorat mit Braunstein (H. Mc. Lead) 431 R.

— Elektromagnetische Rotation (W. H. Perkin) 329 R.

— s. Jod.

— s. Platin.

Chlorcalciumlösungen, Prüfung der Eigenschaften (Sp. U. Pickering) 195 R., 329 R.

Chloritgruppe, chemische Zusammensetzung (R. Brauns) 445 R.

Chlorarsenian (L. J. Igelström) 347 R.

Chlorochromate (S. Löwenthal) 355, Prätorius 356 C.

Chloromelanit (A. Damour) 85 R.

Chlorwasser, photochemische Zersetzung beeinflusst durch Chlorometalle (Klimenko) 331 R.

Chlorwasserstoffsäure, elektromagnetische Rotation in verschie-

- denen Lösungsmitteln (W. H. Perkin) 329 R.
- käufl., Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in derselben (L. Rürup) 437 R.
- Chrom, schnelle Herstellung bei hoher Temperatur (H. Moissan) 201 R.
- Chromate, Termorphie (H. Traube) 447 R.
- Chromoarsenate des Ammoniums 280, des Kaliums 274, des Natriums 283 (C. Friedheim und J. Mozkin).
- Chromophosphate des Ammoniums und Kaliums (C. Friedheim und J. Mozkin) 284.
- Chromoxydsalze — Doppelsulfate (T. Klobb) 79 R.
- Cupriammoniumdoppelsalz (Th. W. Richards) 80 R.
- Cochenillefarbstoff (W. v. Miller und G. Rhode) 82 R.
- Cyanide, Darstellung (H. N. Warren) 440 R.
- Cyanwasserstoffsäure, Dissoziationskonstante (J. J. van Laar) 196 R.
- quantitative Bestimmung (M. Deniges und G. Gregor) 205 R.

D.

- Dämpfe, gesättigte; Dichte in ihrer Beziehung zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel (F. M. Raoult) 195 R., 418 R.
- Danalith, Zusammensetzung (A. Kennigott) 85 R.
- Diamant, Ausdehnung durch Wärme (J. Joly) 443 R.
- aus dem Canon Diablo Meteoriten (G. F. Kunz und O. W. Huntington) 211 R.
- in Meteoriten (O. W. Huntington) 444 R.
- künstliche Darstellung (H. Moissan) 444 R.
- Diamantgruben von Kimberley (A. W. Stelzner) 345 R.

- Diamid, Doppelsalze (F. Schrader) 76 R.
- Diammonium-Metalldoppelsalze (F. Schrader) 76 R.
- Didym, Trennung von Cer (G. Bricout) 335 R.
- Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht (W. Nernst) 415 R.
- Dinatriumplato-Sulfoplatinat, Verhalten gegen Wasser (R. Schneider) 81 R.
- Dissipationsfunktion, kinetische Bedeutung derselben (L. Natanson) 418 R.
- Dissoziation, elektrolytische, in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen (G. Carrara) 331 R., (H. Hädrich) 74 R.
- nichtelektrolytisch-elektrolytische in Lösungen (Mejer Wildermann) 196 R.
- Dissoziationsspannungen: Bestimmung kleiner — speziell krystallwasserhaltiger Salze (C. E. Linebarger) 412 R.
- Doppelkarbonate, Schmelzbarkeit isomorpher Gemische derselben (H. Le Chatelier) 418 R.
- Doppelsalze, trikline (O. Mügge) 346 R.
- Druck, osmotischer, Natur (G. Magnanini) 328 R.
- osmotischer s. Gefrierpunktserniedrigung.
- Drehungsvermögen, beeinflusst durch organische Lösungsmittel (P. Freundler) 74 R.
- der Weinsäureester, beeinflusst durch organ. Lösungsmittel (P. Freundler) 74 R.
- s. u. Dissoziation, elektrolytische.
- Düngemittel, Analyse (Mats Weibull) 440 R.

E.

- Edelsteine, spezifische Gewichte (A. Liversidge) 444 R.

allotropische Umwandlung in Wärme (G. Charpy) 435 R.
 mmung in Pflanzen- und Tier- (M. Ripper) 440 R.
 irkung fortgesetzter Kälte auf be (G. Charpy) 202 R.
 rolytisches, photographisches um desselben (Norm. Lockyer)
 nalyse s. u. Kohlenstoff, fel.
 lolid, Molekulargewicht (P. Müller) 434 R.
 lanz, künstl. Bildung in den rückständen der Anilinfabrika- (W. Müller) 347 R.
 ydroxyde, magnetische (Kos- 444 R.
 gierungen (Knörtzer) 208 R.
 ckellegierungen (F. Os- 434 R.
 trid (G. J. Fowler) 80 R.
 cyd s. u. Ammoniumchlorid.
 tramolybdat (Matteo Spica)
 erbindungen s. a. unter und Ferro-
 zitätsmedium, dynamische e (Joseph Larmor) 414 R.
 lyse, Anwendung in der qua- n Analyse (Ch. A. Kohn) 206 R.
 nalytische Zwecke: Elektro- che Notizen (Edg. F. Smith) Classen) 44.
 etallbestimmungen (Oscar Pi- 43 R.
 er Alkalisalze; minimal elek- trische Kraft, die hierzu er- ch (C. Nourrisson) 329 R.
 lektrolyten; Minima der hier- orderlichen elektromotorischen M. Le Blanc) 438 R.
 estimmung und Trennung der (G. Vortmann) 82 R.
 erfolung der Phasen chemi- leaktionen (J. Gernier) 438 R.
 te, Atomrefraktionsvermögen ira) 414 R.

Elfstorpit (L. J. Igelström) 347 R.
 Energetik, Dritter Grundsatz (H. Le Chatelier) 74 R.
 Energie, mechanische, Umwandlung in chemische: Einwirkung andauern- den gleitenden Druckes (M. Carey Lea) 349.
 Entzündungstemperatur, Verfah- ren zur Ermittlung der — von Gas- gemischen (Victor Meyer und A. Münch) 75 R.
 Epidot, isomorphe Schichtung und Stärke der Doppelbrechung (W. Ramsay) 85 R.
 Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren (Carl Ullmann) 344 R.

F.

Fergusonit, Zusammensetzung (Wolc. Gibbs) 78 R.
 Ferriammoniumsulfat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 10, 317.
 Ferricyankalium, Verhalten bei glei- tendem Druck (M. Carey Lea) 8, 9, 351.
 Ferrisalze, Verhalten gegen Oxal- säure (G. Lemoine) 74 R.
 Ferrojodid, Hydrate (Th. Volkmann) 338 R.
 Flüssigkeiten, Theorie (G. Bakker) 196 R.
 — thermisches Verhalten (William Ramsay und Sydney Young) 329 R.
 — überkaltete, über die Geschwindig- keit ihrer Krystallisation (B. Moore) 196 R.
 Fluorverbindungen, organische, der Fettreihe (M. Meslans) 430 R.
 Frankëit (A. W. Stelzner) 85 R.

G.

Gadolinit, Zusammensetzung (Wolc. Gibbs) 78 R.
 G a s e, Berechnung der spezifischen Wärme bei höherer Temperatur (G. Stimpel) 195 R.

Gase, brennbare, von Torre und Salsomaggiore; Zusammensetzung (D. Gilbertini und A. Piccinini) 335 R.

— Einschließung durch Metalloxyde (Th. W. Richards und Ell. F. Rogers) 80 R.

— Emission (F. Paschen) 331 R.

— erhitzte; Emission derselben (O. Bürg, E. Pringsheim) 413 R.

— Kondensation (W. Hempel) 443 R.

— Leuchtkraft (Arth. Smithells) 413 R.

— Theorie (G. Bakker) 196 R.

— Untersuchung über die chemischen Eigenschaften derselben:

 I. Erscheinungen bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen (Francis C. Phillips) 214.

 II. Qualitative Reaktionen (Francis C. Phillips) 229.

— verdichtete und nahtlose Stahlbehälter (K. Burg) 441 R.

— s. Entzündungstemperatur.

Gaswechsel zwischen lebenden Wesen und Atmosphäre; Methode zur Verfolgung desselben (M. Berthelot) 336 R.

Gefrierpunktsbestimmungen, Prüfung einiger neuer — (Sp. U. Pickering) 412 R.

Gefrierpunktserniedrigung; Exakteres Verfahren der Bestimmung (E. H. Loomis) 412 R., (F. Kohlrausch) 412 R.

— Proportionalität mit osmotischem Druck (Sv. Arrhenius) 412 R.

— Verbesserung der Bestimmungsmethode (Harry C. Jones) 195 R.

Gesteine von Kola (F. Eichleiter) 346 R.

Gesteinsanalysen, Ausführung (F. W. Hillebrand) 448 R.

Gismondin im Basalt von Saint-Agrève (F. Gonnard) 86 R.

Gläser, thermische Widerstandskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von deren chemischer Zusammensetzung (A. Winkelblech und O. Schott) 140 R.

Gläser, Beziehungen zwischen Elastizität, Zug- u. Druckfestigkeit und chemischer Zusammensetzung (A. Winkelblech und O. Schott) 439 R.

Glas, Verhalten gegen Wasser (F. Kohlrausch) 207 R.

— Verhalten gegen Wasser und Säuren (M. Förster) 207 R.

Glaskopf, roter (A. Pelikan) 446 R.

Gleichgewicht, chemisches, s. Dielektrizitätskonstante.

Glimmergruppe, chemische Zusammensetzung (R. Brauns) 445 R.

Göthit (A. Pelikan) 446 R.

Gold, allotropische Modifikation (H. Louis) 81 R.

— Extraktion mit Kaliumcyanid (Ch. Butters und J. Edw. Clennell) 207 R.

— Extraktion mittelst Schmelzens aus Mineralien (H. F. Collins) 207 R.

— Verhüttung (C. Schnabel) 442 R.

Goldchlorid, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 9.

Goldoxydhydrat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 353.

Gold-Silber-Legierungen, spezifische Gewichte (H. Louis) 81 R.

Granat, oktaedrischer von Elba (A. Kenngott) 85 R.

Graphit, Bestimmung im Rohmaterial (Frank L. Crobaugh) 441 R.

H.

Hämatit, künstliche Darstellung (H. Arctowski) 377, (H. St. Claire Deville) 377 C.

Halogendoppelsalze, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution (N. Kurnakow) 341 R.

Halogenstickstoffverbindungen (Th. Seliwanow) 337 R., 436 R.

Hausmannite (A. Gorgeu) 86 R.

Helvin, Zusammensetzung (A. Kenngott) 85 R.

Hornstein, Vorkommen im Porphyry von Teplitz (Fr. Laube) 446 R.

Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen (Sv. Arrhenius) 411 R.

Hydroxylamin, freies, und Homologe, Eigenschaften und Konstitution (J. W. Brühl) 76 R.

— **Verbindungen mit Metallsalzen** (Woldemar Feldt) 336 R.

J.

Jod, Bestimmung neben Chlor und Brom (M. Gröger) 205 R.

— **Bindung durch Stärke** (G. Rouvier) 82 R.

— **Lösung in Schwefelkohlenstoff, ein Beitrag zur Kenntnis des Lösungsvorganges** (H. Arctowski) 392.

Jodoniumbasen (Chr. Hartmann und Victor Meyer) 431 R.

Jodstärkereaktion, Studien über dieselben (C. Meineke) 437 R.

Jodwasserstoff, Verhalten in der Hitze (Max Bodenstein) 77 R.

I.

Ionenbeweglichkeit, Beiträge zur Stöchiometrie derselben (G. Bredig) 411 R.

Isomorphismus, Beiträge zur Kenntnis desselben. VIII. (J. W. Retgers) 212 R.

K.

Kalilauge, Dichtigkeit (Sp. U. Pickering) 421 R.

Kaliumamidochromat (Heintze) 361 C, (S. Löwenthal) 361.

Kaliumarsenit, saures, Einwirkung auf Metallsalze (C. Reichard) 428 R.

Kaliumchlorid s. Magnesiumsulfat.

Kaliumchlorochromat (Geuther, Heintze, Peligot) 355 C.

Kaliumcyanat, Darstellung und Eigenschaften (Hugo Erdmann) 77 R.

Kaliumcyanid s. Gold.

Kaliumfluoborat, Dimorphie (C. Montemartini) 446 R.

Kaliumhydrotartrat als Titersubstanz (A. Bornträger) 205 R.

Kaliumjodat, Reindarstellung zur Titerstellung (M. Gröger) 205 R.

Kaliumkobaltocyanid (Oxydation (Thomas Moore) 202 R.

Kaliumpalladiumbromür (Edg. F. Smith und D. L. Wallace) 380.

Kaliumparawolframat, Verhalten gegen Kaliumvanadat (C. Friedheim und E. Löwy) 22.

Kaliumpermanganat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 353.

Kaliumplatosooxalat (H. G. Söderbaum) 45.

Kaliumsubphosphate (Di- und Tetra-) Darstellung (C. Bansa) 131.

Kaliumsulfat s. Magnesiumchlorid.

Kaliumtartrat, Verhalten gegen Metalloxyde (L. Kahlenberg und H. W. Hillger) 423 R.

— **saures, Löslichkeit bei Gegenwart anderer Salze** (A. A. Noyes und A. A. Clement) 411 R.

— — **Wasserstoffionenspaltung bei demselben** (A. A. Noyes) 411 R.

Kaliumtrijodid, Dissoziation in wässriger Lösung (A. Jakowsciu) 328 R., 411 R.

Kaliumvanadat s. u. Kaliumparawolframat.

Kalksteinbildung in doleritischen Verwitterungsprodukten (Ad. Liebrich) 86 R.

Kerzenflammen, ein Gesetz derselben (P. Glan) 413 R.

Kieselsäure, Bestimmung (A. Cameron) 435 R.

— **gepulverte; als Zersetzungsmittel für Flüssigkeiten** (G. Gore) 332 R.

— **s. a. Baryumsulfat.**

Kobaltkaliumsubphosphat, neutrales 156; **saures** 145 (C. Bansa).

Kohäsion, Gesetze und Natur (Reginald A. Fessenden) 196 R.

Kohle, vanadinhaltige Stein- (A. Mourlot) 86 R.

— **(Holz-), Verhalten zu Schwefelsäure** (A. Verneuil) 336 R.

Kohlenoxyd, Reaktionen (Francis C. Phillips) 243.

- Kohlenoxysulfid, Reaktionen (Francis C. Phillips) 246.
- Kohlensäure, Bestimmung bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden (A. Wolkowicz) 435 R.
- Bildung durch abgelöste Pflanzenblätter (Berthelot und André) 336 R.
- Kohlenstaub, Gase, die davon eingeschlossen werden (P. Phil. Bedson) 196 R.
- Kohlenstoff, Bestimmung im Eisen und Stahl (Göttig 209 R., Hempel 210 R., Ledebur 208 R., Lorenz 208 R.).
- Darstellung unter hohem Druck (Henri Moissan) 196 R.
- wahres Atomgewicht (J. Alfred Wanklyn 335 R.
- Kohlenstoffbisulfid, Fabrikation und Raffination in Zalatna (J. Farbaký) 440 R.
- Verhalten zu Jod (H. Arctowski) 392.
- Kohlenstoffsulfid, neues: C_3S_2 (Béla von Lengyel) 197 R.
- Kohlenstoffverbindungen, Atomrefraktionsvermögen (R. Nasini und F. Anderlini) 414 R.
- * Krystalle, Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit und Anätzbarkeit von der Homogenität (L. Wulff) 347 R.
- Symmetrieverhältnisse (B. Minnigerode) 346 R.
- Kupfer, Elektrolyse im Vakuum (William Gannon) 415 R.
- elektrolytische Trennung von Arsen 41, von Cadmium 40, von Quecksilber 41, von Wismut 41 (E. F. Smith).
- natürliches von Yunnan, China (W. Gowland) 212 R.
- s. Blei.
- s. Quecksilber.
- s. Wismut.
- Kupferchlorid, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 351.
- Kupfergegenstände aus dem alten Ägypten (Berthelot) 434 R.
- Kupfergegenstände, langsame Veränderung in der Erde und in Museen (Berthelot) 434 R.
- Kupferkaliumsubphosphat, saures (C. Bansa) 151.
- Kupferlegierungen, neue (G. v. Knorre) 442 R.
- Kupferoydul (Edw. J. Russel) 203 R.
- Kupfersulfat (John Ruffle) 83 R.
- Kupferverbindungen s. a. u. Cupri.
- Kylindrit (A. Frenzel) 85 R.
- L.
- Lamprostibian (L. J. Igelström) 347 R.
- Lanthan, Trennung von Cer (G. Bricout) 335 R.
- Lavamineral vom Ätna (G. Basib) 447 R.
- Legierungen (Knörtzer) 83 R.
- dreifache (C. T. Heycock und F. H. Neville) 338 R.
- Leuchtgas, s. Stickstoff.
- Lichtintensität in der Photographie (W. de W. Abney) 74 R.
- Lichtmedium, dynamische Theorie (Joseph Larmor) 414 R.
- Limonit (A. Pelikan) 446 R.
- Linienpektren (H. Kayser und C. Runge; J. R. Rydberg) 414 R.
- Lithium, metallisches; Darstellung (Guntz) 197 R.
- Lithiumamidochromat (S. Löwenthal) 364.
- Lithiumbromid, Trihydrat desselben (A. Bogorodski) 334 R.
- Lithiumchlorid, elektromagnetische Rotation in verschiedenen Lösungsmitteln (W. H. Perkin) 329 R.
- Trihydrat desselben (A. Bogorodski) 334 R.
- Lithiumchlorochromat (S. Löwenthal) 357.
- Lithiumfluorid (C. Poulenc) 198 R.
- Lithiumjodid, Trihydrat (A. Firsow) 334 R.
- Lithiumsalze, Krystallform (H. Traube) 447 R.

Lithiumsubphosphate (Rammelsberg) 131 C.

Löslichkeit normaler Körper, Gesetz derselben (H. Le Chatelier) 411 R.

Löslichkeitserscheinungen (W. Timofejew) 328 R.

Löslichkeitsverhältnisse, Mitteilungen über dieselben (H. Arctowski) 260, 392.

Löslichkeitsverminderung (F. W. Küster) 329 R.

Lösungen, Änderungen des Gefrierpunktes (R. Luther) 73 R.

— feste; Molekulargewichtsbestimmungen an denselben (W. Küster) 418 R.

— Hydrattheorie (Knicke) (Sp. U. Pickering) 328 R.

— Hydrattheorie (Fl. Flawitzky) 328 R.

— photochemische Wirkung in denselben (M. Roloff) 413 R.

— Theorien (Mendelejeff 394 C, Berthelot 395 C, Pickering 396 C, Dossios 396 C, Nernst 398 c)

— Theorie derselben (J. H. van't Hoff) 328 R.

Luft, atmosphärische; flüssige (J. Dewar) 420 R.

— stickstoffhaltige Produkte, die bei der Verbrennung an denselben entstehen (Ilosvay de Nagy Ilosva) 437 R.

M.

Magnesium, Amidochlorochromat (S. Löwenthal) 365.

Magnesiumbromid, Hydrate (J. Panflow) 335 R.

Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat, gesättigte Lösungen derselben (R. Löwenherz) 411 R.

Magnesiumchlorochromat (S. Löwenthal) 358, (Peligot, Prätorius) 358 C.

Magnesiumcalciumphosphat, natürliches (Hautefeuillit), (L. Michel) 85 R.

Magnesiumjodid, Hydrate (J. Panflow) 335 R.

Magnesiumkaliumkarbonate (Deville) 181 C.

Magnesiumkarbonat (Beckurts, Damour, Fritsche, Kraut, Marignac, Nörggaard, Sénarmont) 182 C.

— neutrales krystallisiertes (K. Kippenberger) 177.

Magnesiumnitrid (M. A. Smits) 198 R.

Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid, gesättigte Lösungen derselben (R. Löwenherz) 411 R.

Magnetit, künstl. Bildung in den Eisenrückständen der Anilinfabriken (W. Müller) 347 R.

Magnetkies, künstl. Herstellung (L. Bucca) 348 R.

Mangan, schnelle Herstellung bei hoher Temperatur (H. Moissan) 201 R.

Manganite (A. Gorgeu) 86 R.

Mangankaliumsubphosphat, saures (C. Bansa) 189.

Manganoxyde, Prüfung mit Wasserstoffsuperoxyd (A. Carnot) 81 R; (H. C. Jones) 208 R.

Manganpalladiumbromür (E. F. Smith und D. Wallace) 382.

Manganstahl (Knörtzer) 208 R.

Mangansulfür (M. Antony und P. Donnini) 201 R.

Meerscham aus Ljubić-planina (M. Kišpatić) 346 R.

Melanit (M. Piners) 348 R.

Mercuronitrat, Molekulargewicht (P. Canzoneri) 195 R.

Messing, Analyse (J. S. de Benneville) 442 R.

Metallchloride, Verhalten zu Metallen (A. Ditte und R. Metzner) 200 R.

Metalle, Abscheidung aus verdünnten Lösungen (F. Mylius und O. Fromm) 432 R.

— Gefrierpunktserniedrigungen mit Thallium als Lösungsmittel (C. T. Heycock und F. H. Neville) 331 R.

— Krystalle derselben, verglichen mit denen der Oxyde, Sulfide, Hydroxyde,

- Halogenverbindungen derselben (F. Rinne) 346 R.
- Metalle s. Metallchloride.
- Metallarsenite (C. Reichard) 428 R.
- Metallasche, Probenahme (E. Jensch) 443 R.
- Metallblättchen, dünne, Polarisation im Voltameter (John Daniel) 415 R.
- schwimmende; Bildung durch Elektrolyse (F. Mylius und O. Fromm) 415 R.
- Metallhalogenverbindungen, Schmelzpunkt von Hydraten derselben (J. Panfilow) 334 R.
- Metallhydroxyde, Verhalten zu Tartraten (H. N. Warren) 431 R.
- Metalloxyde, Löslichkeit in weinsteinsaurem Kali und anderen organischen Kaliumsalzen (L. Kahlenberg und H. W. Hillger) 423 R.
- Verhalten gegen Kohlenoxyd (Bell, Howe) 245 C.
- Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe (Francis C. Phillips) 228.
- s. a. Gase.
- Verhalten zu Stickstoffoxyd (J. B. Senderens) 76 R.
- Metallsilikate, wasserfreie, Darstellung (H. Traube) 198 R.
- Metallstruktur, ermittelt durch Polieren (M. Osmond) 433 R.
- Metalltrennungen, elektrische (H. Freudenberg), E. F. Smith) 40, (C. Classen) 41.
- Methan, Reaktionen (Francis C. Phillips) 235.
- Methylhydrosulfid, Reaktionen (Francis C. Phillips) 248.
- Methylsulfid, Reaktionen (Francis C. Phillips) 248.
- Mikrochemische Notizen (A. Streng) 84 R.
- Mineralien, Funkenspektren (A. de Gramont) 446 R.
- Mineralwasser. Klebelsbergquelle im Salzberg von Ischl (H. Dietrich) 345 R.
- Mineralwässer, Verteilung d. Säuren und Basen (C. H. Bothamley) 207 R.
- Mischkrystalle, Löslichkeit (A. Foerster) 196 R.
- Mischungen, isomorphe. Berechnung ihrer optischen Eigenschaften aus denjenigen der gemischten reinen Substanzen (F. Pockels) 196 R.
- Molekulargewichte (W. Ramsay) 421 R.
- Bestimmung mittels Titration (F. W. Küster) 331.
- nach Beckmann (G. Baroni) 329 R.
- von Flüssigkeiten (W. Ramsay und J. Shields) 73 R.
- Molekulargröße von Flüssigkeiten, aus der molekularen Oberflächenenergie bestimmt (Emily Aston und William Ramsay) 421 R.
- Molybdändioxyd, Verbindungen mit Alkalicyaniden (E. Péchard) 431 R.
- Molybdändisulfid, Verbindungen mit Alkalicyaniden (E. Péchard) 431 R.
- Molybdänerz, neues (Matteo Spica) 432 R.
- Molybdänoxydifluorid-Thalliumfluorid (Fr. Mauro) 338 R.
- Molybdänoxytrifluorid-Thalliumfluorid (Fr. Mauro) 338 R.
- Molybdänsäure, komplexe Säuren mit Titan- und Zirkonsäure (E. Péchard) 200 R.
- Regenerierung bei d. Phosphorsäurebestimmung (H. Bornträger) 206 R.
- Verhalten zu Phosphorpentachlorid s. d.
- Molybdänvanadate, Konstitution (C. Friedheim) 288.
- Molybdate, Isomorphie (H. Traube) 447 R.
- Verbindungen mit schwefliger und seleniger Säure (E. Péchard) 80 R.

N.

- Natrium, Verhalten zu Wasser (M. Rosenfeld) 333 R.
- Natriumborosalicylat (P. Adam) 423 R.

Natriumchlorid, elektromagnetische Rotation in verschiedenen Lösungsmitteln (W. H. Perkin) 329 R.

— s. Quecksilberchlorid.

Natriumdiwolframsesquivanadat 13, Verh. gegen Baryumchlorid 17, Calciumchlorid 20, Kaliumchlorid 21, Silbernitrat 18 (C. Friedheim und E. Löwy).

Natriumgoldchlorid, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 5. 352.

Natrium-Kaliumlegierung, Verhalten zu Sauerstoff (G. Stillingfleet Johnson) 334.

Natrium-Kaliumsubphosphate (C. Bansa) 157.

Natriumpalladiumbromür (G. F. Smith und D. Wallace) 382.

Natriumparawolframat, Verhalten gegen Natriumvanadat (C. Friedheim und E. Löwy) 13.

Natriumplatincyänür (Th. Wilm) 338 R.

Natriumpyrophosphat, Verhalten zu Schwefel und den Halogenen (Th. Salzer) 199 R.

Natriumsilikat, Anwendung beim Waschen (G. Geisenheimer) 345 R.

Natriumsilikate, Lösungen derselben und Einfluß der Zeit auf deren Konstitution (F. Kohlrausch) 195 R.

Natriumsulfat, Schmelzpunkt (V. Meyer) 198 R.

Natriumsuperoxyd (Th. Poleck) 436 R.

— Verhalten gegen Säuren (J. Tafel) 421 R.

— Verhalten zu Aluminium (A. Rossel und L. Frank) 334 R.

— zur Wasseranalyse (S. Rideal und H. J. Bult) 207 R.

Natriumstickstoff (L. Zehnder) 422 R.

Natriumthiosulfat als Urmaß der Jodometrie (C. Meineke) 437 R.

Natriumvanadat, s. u. Natriumparawolframat.

Natronlauge, Dichtigkeit (Sp. U. Pickering) 421 R.

Nickel, Bestimmung (J. F. Sleeper) 342 R.

— Bestimmung im Nickelstahl (E. D. Campbell) 412 R., (Jos. Westerson) 441 R.

— elektrolytische Trennung von Cadmium (E. F. Smith) 42.

— höhere Oxyde (E. D. Campbell und P. F. Trowbridge) 203 R.

— s. Eisen.

Nickelerze, arme; chlorierende Röftung (W. Stahl) 442 R.

Nickelkaliumcyanid, Verhalten zu Reduktionsmitteln (Th. Moore) 202 R.

Nickelkaliumsubphosphat, saures 143, neutrales 155 (C. Bansa).

Nickelstein, Bessemern (Vogt) 207 R.

Nitrate, Bestimmung im Trinkwasser (Aug. H. Gill) 437 R.

Nitratosulfate des Ammoniums und Kaliums (C. Friedheim und J. Mozkin) 296.

Nitrometalle (P. Sabatier und J. B. Senderens) 76 R.

O.

Olefine, Oxydationstemperaturen (Francis C. Phillips) 222.

— Reaktionen (Francis C. Phillips) 237.

Oxalsäure, Zersetzung durch Ferri-salze. Chemisch-dynamische Studien hierüber (G. Lemoine) 74 R.

Oxyde, beständige, Verhalten bei hoher Temperatur (A. A. Read) 419 R.

— Beständigkeit im Lichte des periodischen Systems (G. H. Bailey) 420 R.

— der Elemente und das periodische Gesetz (R. M. Deely) 332 R.

— graphochemisches System (E. Nickel) 196 R.

Oxydkombinationen, graphochemisches System (E. Nickel) 196 R.

Ozon, Absorptionsspektrum (Schöne) 333 R.

— in der Atmosphäre (Klimenko) 333 R.

Ozonisierung, industrielle (A. M. Villon) 75 R.

P.

- Palladium, Atomgewicht (E. H. Keiser und M. B. Breed) 435 R.
- Palladiumbromür, Doppelsalze mit Bromiden des Ammoniums 381, Kaliums 380, Mangans 383, Natriums 382, Strontiums 382, (Edg. F. Smith und Daniel L. Wallace).
- Palladiumgold im Kaukasus (Th. Wilm) 338 R.
- Palladiumhalogendoppelsalze (Bonsdorff) 380 C.
- Paraffine, Oxydationstemperaturen (Francis C. Phillips) 219.
- Periklas, Synthese (E. Mallard) 87 R.
- Permolybdate, Molekulargröße (G. Möller) 195 R.
- Persulfate, Molekulargröße (G. Möller) 195 R.
- Petrographisch synthetische Mitteilungen (S. Morozewicz) 86 R.
- Phenolquecksilberverbindungen und Derivate (E. Desesquelle) 433 R.
- Phosphate, mineralische und natürliche: Entstehung (Arm. Gautier) 211 R.
- Phosphor, Darstellung aus Alkali- und Erdalkaliphosphaten und Aluminium (A. Bosset und L. Frank) 337 R.
- Phosphorchromate (M. Blondel) 337 R.
- Phosphorcyanwasserstoffsäure (W. B. Shober und T. W. Spanutius) 427 R.
- Phosphorluteowolframsäure, Spaltungsprodukte (F. Kehrman u. E. Böhm) 386.
- Phosphorsäure, Bestimmung (H. Pemberton jr.) 436 R.
- Bestimmung mittels Ammoniummolybdate (Fr. Bergami, H. Pellet und J. Williams) 343 R., (B. Terne) 344 R.
- Diamidoortho-, Diamidotrihydroxyl-, Monoamido-, (H. N. Stokes) 427 R., 428 R.
- Löslichkeit im Knochenmehl (L. Gebeck) 440 R.
- Reindarstellung (H. H. Warren) 77 R.

- Phosphorsulfate des Ammoniums, Kaliums, Natriums (C. Friedheim und J. Mozkin) 292.
- Phosphorpentachlorid, Einwirkung auf Molybdänsäure (Edg. F. Smith und George W. Sargent) 384, (Jéan und Piutti) 384 C., (Schiff) 384 C.
- Phosphorverbindungen, organische, Brechungsvermögen (Filippo Zechini) 196 R.
- Phosphorzinn, Analyse mittels flüssigen Broms (C. A. Lobry de Bruyn) 345 R.
- Plagioklase, Zonarstruktur (Rich. Herz) 446 R.
- Platin, Bestimmung, gleichzeitige, mit Chlor in organischen Substanzen unter Erhaltung derselben (W. Gulewitsch) 342 R.
- Einwirkung auf Eisensalzlösungen (R. W. Machon) 204 R.
- Platinchlorid, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7, 9.
- Platinelektroden, Polarisation in Schwefelsäure (James B. Henderson) 83 R.
- Platinichloride (C. Montemartini) 81 R.
- Platinpyridine (Alfonso Cossa) 339 R.
- Platinsulfosalze (R. Schneider) 81 R.
- Platosooxalylverbindungen (H. G. Söderbaum, Werner) 45.
- Potasche, Bestimmung 436 R.
- Potentialdifferenz zwischen wässrigen und alkoholischen Lösungen desselben Salzes (Ad. Campetti) 329 R.
- Powellit (G. A. König und Luc. L. Hubbard) 211 R., 346 R.
- Prehnit, Krystallform und pyroelektrische Eigenschaften (H. Traube) 447 R.
- Pyrophosphorsäure, Flüchtigkeit (Georg Watson) 198 R.

Q.

- Quarz, Basisfläche (A. Kenngott) 85 R.
- Quecksilber, elektrolytische Trennung von Kupfer (E. Genth) 41.
- qualitative Trennung von Blei, Kupfer, Cadmium, Wismut, Arsen,

Antimon, Zinn (A. R. Cuschmann) 204 R.

Quecksilberchlorid und Natriumchlorid, Löslichkeitsisotherme in Essigäther (C. E. Linnebarger) 413 R.

— Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7.

— Lösungen (Sublimat), Aufbewahrung und Beständigkeit (Léo Vignon) 199 R., (M. Tauret) 200 R.

Quecksilberchlorür, Einwirkung auf Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak (U. Antony und G. Turi) 199 R.

— Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7.

Quecksilbercyanid, Anwendung in der Analyse (F. W. Schmidt) 342 R.

Quecksilberjodid, gelbes und rotes, Sublimation (Berthelot) 206 R.

— krystallisiertes, auf nassem Wege hergestelltes (M. Francois) 200 R.

— Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7.

Quecksilberoxychlorid, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7.

Quecksilberoxyd, rotes, Untersuchung (M. G. Patein) 78 R.

— Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7, 9, 350.

Quecksilbersulfat (basisches, $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7, 10.

R.

Reaktionen, chemische; durch Druck veranlasst (W. Spring) 176.

— endothermische, verursacht durch mechanische Kraft. II: Verwandlungen von Energie durch gleitenden Druck (M. Carey Lea) 2.

Rechnen, graphochemisches. VII: Tote Räume im graphochemischen Felde, bes. bei den Kalknatrongläsern (E. Nickel) 418 R., s. a. Oxyde.

Rhodoarsenian (L. J. Igelström) 347 R.

Rittingerit (H. A. Miers und G. T. Prior) 346 R.

Roheisen, Bildung in der Zinkmuffel (E. Jensch) 443 R.

Rohkupfer, Analyse (J. S. de Benneville) 442 R.

Rose's Legierung als Dichtungsmittel (L. Mack) 83 R.

Rothgiltigerz (M. A. Miers und G. T. Prior) 346 R.

Rubidiums Salze in der Pharmacie (H. Erdmann) 423 R.

Rutil, Synthese (L. Michel) 87 R.

S.

Säuren, elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene (O. Humburg) 73 R.

— komplexe; VIII. Beitrag zur Kenntnis derselben: Wolframvanadate I. II. Verhalten der Alkaliparawolframvanadate gegen normale Alkalivanadate (C. Friedheim und E. Löwy) 11.

— — IX. Über Ammoniumverbindungen der sog. Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren (C. Friedheim und Jos. Meschoirer) 27.

— — X. Über Kondensationsprodukte von Alkaliphosphaten oder Arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und über solche von Nitraten mit Sulfaten (C. Friedheim und J. Mozkin) 273.

— Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren VI. Spaltungsprodukte der Phosphorluteowolframsäure (F. Kehrman u. E. Böhm) 386.

— relative Affinität derselben. Neue Bestimmungsmethode hierfür (M. Carey Lea) 369.

Salpetersäure, Bestimmung im Nitrometer (Emile Henry) 206 R.

Salpetrige Säure, kolorimetrische Bestimmung (Ilosvay de Nagy Ilosva) 437 R.

Salze, anorganische. Aufnahme des Hydratwassers in denselben (R. Kossmann) 421 R.

e, elektromagnetische Drehung der
Polarisationsebene (O. Humburg) 73 R.
gegenseitige Löslichkeit derselben
(H. le Chatelier) 411 R.
krystallwasserhaltige; Dissoziations-
spannungen (C. E. Linebarger)
412 R.
— regulär krystallisierende (L. Wulff)
447 R.
Salzgemische, Schmelzbarkeit (H.
Le Chatelier) 418 R.
— isomorphe; Schmelzbarkeit (H. Le
Chatelier) 418 R.
Salzlösungen, wässerige; Zusammen-
setzung nach den Brechungsexponen-
ten (P. Bary) 413 R.
Salzsäure, Elektrolyse als Vorlesungs-
versuch (Lothar Meyer) 431 R.
Samarakit, Zusammensetzung (Wolc.
Gibbs) 78 R.
Sauerstoff, Absorption durch abge-
löste Pflanzenblätter (Berthelot und
André) 336 R.
— Absorptionslinien A, B und α des
Sonnenspektrums, geometrische Kon-
struktion (George Higgs) 74 R.
— Entwicklung aus Kaliumchlorat und
Braunstein, verunreinigt durch Chlor
(H. Mc. Leod) 431 R.
— Fabrikation aus Calciumplumbat
(G. Kassner) 84 R.
— Feststellung des Verhältnisses des-
sen Atomgewicht zu dem des Was-
serstoffs (J. Thomsen) 419 R.
— in der Sonnenatmosphäre (Duner)
332 R.
— Linienspektrum (M. Eisig) 413 R.
— Reaktionen (Phillips) 253.
Schmelzpunktsbestimmungen
bei Glühhitze (Victor Meyer und
Walter Riddle) 422 R.
Schneekrystalle (A. Nordenskiöld)
85 R.
Schwefel, Bestimmung im Roheisen
und Stahl (H. A. Hopper) 208 R.
— Bestimmung in Sulfiden unter gleich-
zeitiger Ermittlung ihres Arsenge-
haltes (P. Jannasch) 303.

Schwefel, freier; Nachweis (José O-
raves Gil) 203 R.
— im Eisen (A. Ledebur) 441 R.
— schwarze (blaue) Modifikation
Knapp) 199 R.
— s. Natriumpyrophosphat.
Schwefelkohlenstoff, Löslich-
keit der Salze in demselben und Re-
darstellung (H. Arctowski) 255.
— Verhalten zu Quecksilberhalogen-
salzen (H. Arctowski) 260.
Schwefelsäure, Fabrikation in A me-
rika (G. Lunge) 440 R.
— Verbindung mit Wasser bei Gegen-
wart von Essigsäure (H. C. Jones)
412 R.
— Verhalten zu Holzkohle (A. Ver-
neuil) 336 R.
— volumetr. Bestimmung in Handels-
salzsäure (L. Rürup) 437 R.
— s. Arsenige Säure.
Schwefelsäurehydrat, $H_2SO_4 \cdot H_2O$:
kryoskopische Untersuchung dessel-
ben (R. Lespieau) 412 R.
Schwefelwasserstoff im schwarzen
Meer und den Odessaer Limanen
(N. Zelinski) 84 R.
Schweflige Säure s. Molybdate.
Selen, Verbindung mit Wasserstoff
(H. Pélabon) 337 R.
Selenate, Termorphie (H. Traut
447 R.
Selenige Säure, s. Molybdate.
Senarmontit von Nieddoris in
Indien und Begleitmineralien (L-
ovisato) 445 R.
Serpentinegruppe, chemisch
Zusammensetzung (R. Brauns) 4
Silber, allgemeine Methode d-
er analytischen Bestimmung (G.
436 R.
— Gewinnung aus Mineralien
bereitungsabgängen (J. A
F. Collins) 207 R.
— Reindarstellung (Th. W
98.

Silberarsenat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 8, 9.
 Silberchloraurat (F. Herrmann) 435 R.
 Silberchlorid, Löslichkeit (Mulder) 104 C, (Stas) 105 C, (Th. W. Richards) 104 C.
 — s. Quecksilberchlorür.
 Silbercitrat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 8.
 Silberkarbonat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 8, 9.
 Silberorthophosphat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 8, 9.
 Silberoxalat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 8, 9.
 Silberoxyd, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 349.
 Silbersalicylat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 8.
 Silbersubphosphat (J. Philipp) 129 C.
 Silbersulfit, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 8. 352.
 Silbertartrat, Verhalten bei gleitendem Druck (M. Carey Lea) 7, 9.
 Silikatanalyse (P. Jannasch und James Locke) 57.
 — mit Salzsäure unter Druck (P. Jannasch) 71.
 Sjögrufvit (L. J. Igelström) 347 R.
 Spangolit von Cornwall (H. A. Miers) 85 R.
 Stärke, Verhalten zu Jod (G. Rouvier) 82 R.
 Stickstoff, atmosphärische Bindung durch Mikroorganismen (Berthelot) 75 R., 76 R.
 — Bestimmung 436 R.
 — Bestimmung im Leuchtgase (L. Lange) 206 R.
 — Reindarstellung und Reaktionen (Phillips, Merz, Tacke) 252.
 — Verhalten zu Natriumammonium (A. Joannis) 422 R.
 Stickstoffdioxyd, Verhalten zu Alkaliammonium (A. Joannis) 422 R.

Stickstoffoxyd, Verhalten zu Metallen und Metalloxyden (J. B. Senderens) 76 R.
 Stickstoffoxydul, Verhalten zu Natriumammonium (A. Joannis) 422 R.
 Stickstoffwasserstoffsäures Kalium, als Trennungsmittel des Thoriums von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe (L. M. Dennis und F. L. Kortright) 35.
 — Darstellung (W. Wislicenus, Hopkins) 38 C.
 Strontium, Bestimmung geringer Mengen in Silikaten (F. W. Hillebrand) 448 R.
 — Verbreitung in Silikatgesteinen (F. W. Hillebrand) 448 R.
 — volumetrische Bestimmung (M. Vizern) 87 R.
 Strontiumnitrat, sanduhrförmige Krystalle (A. Pelikan) 445 R.
 Strontiumpalladiumbromür (E. F. Smith und D. Wallace) 382.
 Strontiumphosphate, analog dem Apatit und der Thomasschlacke (Casimir von Woyczynski) 310.
 Strontiumsalze, elektrische Leitfähigkeit (A. C. Mac Gregory) 331 R.
 Sulfate, Termorphie (H. Traube) 447 R.
 Sulfide, Titration (P. Williams) 205 R.
 — s. a. unter Kohlensäure.
 Superoxyde, Verhalten zu Ammoniak (O. Michel und E. Grandmougin) 77 R.
 Symbole, chemische, und Klassifikation im Altertum und Mittelalter (Berthelot) 419 R.

T.

Tartrate, Einwirkung auf Metallhydrocyde (H. N. Warren) 436 R.
 — Krystallform (H. Traube) 196 R.
 Thalliumfluorid, Verbindungen mit Molybdänoxyfluoriden (Fr. Mauro) 338 R.
 Thalliumhypophosphate (A. Joly) 427 R.

Thalliumtrijodid und Beziehung zu den Trijodiden der Alkalimetalle (H. L. Wells und J. L. Penfield) 312.

Thiacetamid, Metallverbindungen (A. Kurnakow) 339 R.

Thioharnstoff, Metallverbindungen (A. Kurnakow) 339 R.

Thorerde, Reinigung (C. Böttinger, Orth) 1.

— Reinigung (P. Jannasch) 175.

— Verbindungen mit Phosphorsäure und Vanadinsäure (Conrad Volk) 161.

Thorium, Trennung von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium (L. M. Dennis und F. L. Kortright) 35.

Thoriumhalogenide, Verhalten gegen Schwefelwasserstoff (Gerh. Krüfs) 52.

Thoriumphosphate (Cleve) 161 C, (Volk) 162.

Thoriumsulfide, Beiträge zur Kenntnis derselben (Gerh. Krüfs) 49.

Thoriumsulfide, schwarze, Untersuchung (Gerh. Krüfs) 50.

Thoriumvanadate (Cleve) 164 C, (C. Volk) 165.

Titansäure s. Molybdänsäure.

Topas, chemische Struktur (P. Jannasch und J. Locke) 321.

— chemische Untersuchung: Bestimmung des Wassergehaltes (Paul Jannasch und James Locke) 168.

Topazolith (M. Piners) 348 R.

Turmaline, Formel (A. Kenngott) 85 R.

— von Elba (Giov. d'Achiardi) 445 R.

U.

Umsetzungen, chemische; Phasen und Bedingungen derselben (V. H. Veley) 332 R.

Unterphosphorsäure (Salzer) 129 C, (J. Corne) 129 C, (A. Joly) 130 C, (Drawe) 130 C.

— Bestimmung (Amat) 131 C.

— Ester (A. Sängner) 129 C.

Unterphosphorsäure, ~~Ka~~^{Li} doppelsalze derselben (C. Bansa) 142.

— Struktur (J. Palm) 130 C.

V.

Vanadin s. Kohle.

Vanadinsäure s. Wolframsäure.

Verbrennungsprodukte, nitrose, von Briquettes (M. P. Cazeneuve) 437 R.

— s. Luft.

Voltasche Kette; Studien über dieselbe (H. M. Goodwin) 414 R.

Volumtheorie krystallisierter Körper (W. Muthmann) 327 R.

W.

Wassiumoxyd, Verhalten zu Ammoniumoxalat (Bahr) 1 C.

Wasser, Bestimmung der reduzierenden Einwirkung der darin vorhandenen Substanzen auf Kaliumpermanganat (A. Zega) 437 R.

— Bestimmung in hygroskopischen Substanzen (Paul Jannasch und James Locke) 174.

— des Mittelmeeres, Untersuchung (K. Natterer) 84 R.

— Dissoziationskonstante (J. J. van Laar) 196 R.

— Gehalt des Regenwassers an Chlor (N. Passerini) 440 R.

— Krystallisation durch Druckverminderung unter Null Grad (E. H. Amagat) 74 R.

— schwefelhaltiges von Samara (N. Saytgeff) 84 R.

— Dampfkesselspeise-, Reinigung (R. Jones) 446 R.

— Zusammensetzung des Drause- und Rhonewassers (A. Delebecque) 440 R.

Wasseranalyse s. Natriumsuperoxyd.

Wassergas-Fabrikation in New-York (G. Lunge) 438 R.

— Verwendung zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken (H. Stracke) 438 R.

stoff, Oxydationstemperatur
is C. Phillips) 214, (Berliner)
(Krause und Meyer) 227 C.
tionen (Francis C. Phillips) 230.
Sauerstoff.

stoffsuperoxyd, Entstehung
Atmosphäre (A. Bach) 421 R.
ft und atmosphärischen Nie-
lägen (Ilosvay von Nagy Ilosva)

alten gegen Manganoxyde (A.
) 81 R.

ommen in der Atmosphäre und
en Niederschlägen (A. Bach,
iko) 333 R., (H. Schöne) 196 R.
zersetzung, elektrolytische;
e oder sekundäre (M. le Blanc)

ureester s. a. Drehungsver-

, elektrolytische Trennung
opfer (E. F. Smith) 41.

ung von Kupfer (P. Jannasch
Lesinsky) 204 R.

ecksilber.

tsalze (Salicylat, Subgallat)
cher und B. Grützner) 199 R.
mate, Termorphie (H. Traube)

msäure, Trennung von Va-
säure (C. Friedheim, Rothen-
15.

mvanadate (C. Friedheim und
wy) 11.

titution (C. Friedheim) 287.

che Legierung, als Dich-
mittel (L. Mach) 83 R.

t, künstlicher, Krystallform
aube) 447 R.

X.

Xanthogenamid, Metallverbindun-
gen (C. Kurnakow) 341 R.

Xantokon (H. A. Miers und G. T.
Prior) 346 R.

Y.

Yttrium, Trennung von Thorerde
durch stickstoffwasserstoffsäures Ka-
lium (L. M. Dennis und F. M. Kort-
right) 34.

Z.

Zähigkeit von Flüssigkeiten, Bezie-
hung zu deren Natur (T. E. Thorpe
und J. W. Rodger) 418 R.

Zink, direkte Gewinnung im Schacht-
ofen (W. Hempel) 443 R.

— in Kiesabbränden, Gewinnung (W.
Stahl) 207 R.

Zinkasche, Probenahme (L. Rürup)
443 R.

Zinkblende, abgeröstete: Verbin-
dungsform des Schwefels (E. Jensch)
207 R.

— zinksilikathaltige, Untersuchung (E.
Jensch) 443 R.

Zinkchlorid, Analyse (Jos. M. Stokes)
345 R.

Zinkchlorochromat (S. Löwenthal)
360, (Prätorius) 360 C.

Zinkenit von Cinque valle im Val.
Sugana (F. von Sandberger) 445 R.

Zinkkaliumsubphosphat, saures
(C. Bansa) 148.

Zinkoxyd, künstliches, Krystallform
(H. Traube) 447 R.

Zinkstaub, Wertbestimmung (Franz
Meyer) 443 R.

Zink s. Quecksilber.

Zirkonsäure s. Molybdänsäure.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R=Referat, C=Citat.

A.

- De W. Abney, W., Über das Fehlen des Gesetzes in der Photographie, daß bei Gleichheit der Produkte aus der Intensität des einwirkenden Lichtes und der Zeit der Belichtung gleiche Mengen chemischer Wirkung erzeugt werden 74 R.
- d'Achiardi, Giov., Turmaline von Elba, 445 R.
- Adam, P., Borsalicylsaures Natron 423 R.
- Arctowski, H., Beiträge zur Kenntnis des Lösungsvorganges: Über die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff und die Natur dieser Auflösung 392.
- Künstliche Herstellung von Hämatit 377.
- Mitteilungen über Löslichkeitsverhältnisse. I. Über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze in Schwefelkohlenstoff 260.
- Über einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes 255.
- Amagat, E. H., Über die Krystallisation des Wassers durch Druckverminderung unter Null Grad 74 R.
- Amat, Unterphosphorsäure 131 C.
- Anderlini, F., s. Nasini.
- André, G., s. Berthelot.
- Antony, M. und Donnini, P., Über das Mangansulfür 209 R.
- U. und Turi, G., Einwirkung des Quecksilberchlorürs auf Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak 199 R.
- Arrhenius, Sv., Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen 411 R.

Arrhenius, Über Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck 412 R.

Asbeck, J., Extraktion silberhaltiger Aufbereitungsabgänge mittels des Russelprozesses zu Sala in Schweden 207 R.

Aston, Emily und William Ramsay, Molekülformeln einiger Flüssigkeiten, bestimmt durch ihre molekulare Oberflächenenergie 421 R.

B.

Bach, A., Über die Herstammung des Wasserstoffhyperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge 333 R.

— Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre 421 R.

Bäckström, Helge, Künstliche Darstellung von Ägin 87 R.

Bahr, Verhalten des Kaliumoxalates gegen Ammoniumoxalat 1 C.

Bailey, G. H., Beständigkeit der Oxyde im Lichte des period. Systems 420 R.

Bakker, G., Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase 196 R.

Baly, E. C. C., und Chorley, J. C., Neues Thermometer für höhere Temperaturen 439 R.

Bansa, C., Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure 128, 143.

Barillé, Elektrisches Thermometer für Erhitzungsapparate im Laboratorium 439 R.

Baroni, G., Über die Beckmannsche Methode der Siedepunktsbestimmung zur Ermittlung des Molekulargewichtes 329 R.

- Barthe, M., Volumetrische Bestimmung der Borsäure in den Boraten. Anwendung auf Borverbände 344 R.
- Bary, P., Zusammensetzung wässriger Salzlösungen nach den Brechungsexponenten 413 R.
- Basib, G., Neues Mineral in einer Lava vom Ätna 444 R.
- Bayrac, M. P., Volumetrische Bestimmung des Bleies 206 R.
- Becke, F., Aufbau der Krystalle aus Anwachskegeln 445 R.
- Über Chiasolith 445 R.
- Beckurts, Magnesiumcarbonat 182 C.
- Bedson, P. Phillips, Im Kohlenstaub eingeschlossene Gase 196 R.
- Bell, Verhalten des Eisens zu Kohlenoxyd 245 C.
- Le Bel, J. A., Polarimetrische Beobachtungen 74 R.
- de Benneville, James S., Laboratoriumsnotizen 442 R.
- Analyse von Rohkupfer, Messing, Bronze 442 R.
- Bergami, Francis, Vergleich der Pembertonschen Methode der Phosphorsäurebestimmung mit der amtlichen Methode 343 R.
- Berliner, Oxydationstemperatur des Wasserstoffes 227 C.
- Berthelot, Chemische Klassifikationen und Symbole im Altertum und Mittelalter 419 R.
- Kupfergegenstände aus dem alten Ägypten 434 R.
- Langsame Veränderung von Kupfergegenständen im Schoße der Erde und im Museum 434 R.
- Neue Untersuchungen über die Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch Mikroorganismen 75 R.
- Neue Untersuchungen über die Stickstoff bindenden Mikroorganismen 76 R.
- Theorie der Lösungen 395 C.
- Über die Sublimation von rotem und gelbem Quecksilberjodid 199 R.
- Berthelot, Über eine Methode zur Verfolgung des Gaswechsels zwischen lebenden Wesen und der sie umgebenden Atmosphäre 336 R.
- u. André, G., Studien über die Bildung der Kohlensäure und die Absorption des Sauerstoffes durch v. Pflanzen losgelöste Blätter 336 R. — Versuche bei gewöhnlicher Temperatur, unter der Mitwirkung biologischer Prozesse 336 R.
- Berzelius, Thoriumsulfide 49 C.
- Bishop, H. A., Schwefelwasserstoffapparat 439 R.
- Le Blanc, M., Primäre oder sekundäre elektrolytische Wasserzersetzung? 415 R.
- Über die Minima an elektromotorischer Kraft, die zur Elektrolyse von Elektrolyten erforderlich sind 438 R.
- Blondel, M., Über einige Phosphorchromate 337 R.
- Blumrich, Jos., Die sog. Sanduhrform der Augite 445 R.
- Bodenstein, Max, Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze 77 R., 417 R.
- Bodewig, Borsäurebestimmung 61 C.
- Böhm, E., s. Kehrman, F.
- Böttlinger, Zur Reinigung des Thoroxydes 1.
- Bonnet, A., Über einige Eigenschaften der Bleioxyde 83 R.
- Bonsdorff, Doppelhalogenverbindungen des Palladiums 380 C.
- Borntraeger, A., Nochmals über die Anwendung des Weinstein für die Stellung der Normallaugen 204 R.
- Über eine einfache Regeneration der Molybdänsäure bei der Phosphorsäurebestimmung 206 R.
- Bothamley, C. H., Bemerkungen über die Verteilung von Säuren und Basen in Lösungen, die Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten, sowie über die Zusammensetzung der Mineralwässer 207 R.

- Brauns, R., Chem. Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe 445 R.
 Bredig, G., Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit 411 R.
 — Über die Affinitätsgrößen der Basen 411 R.
 Breed, M. B. s. Keiser, E. H.
 Bricout, G., Über Cerbichromat und die Trennung des Cers von Lanthan und Didym 335 R.
 Brühl, J. W., Über einige Eigenschaften und die Konstitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen 76 R.
 de Bruyn, C. A. Lobry, Analyse von Phosphorzinn mittels flüssigen Broms 345 R.
 — C. A., Beständigkeit des freien Hydroxylamins 425 R.
 Bucca, L., Künstliche Darstellung von Magnetkies 348 R.
 Bürg, O., Über Pringsheims Abhandlung: „Über das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase 413 R.
 Büttner, W., Einfacher Extraktionsapparat für analytische Arbeiten 206 R.
 Bult, H. J., s. Rideal, S. R.
 Bunge, P., Neuerung an Wagen 489 R.
 Burg, H., Verdichtete Gase und nahtlose Stahlbehälter 441 R.
 Busatts, L., Chem. mineralog. und petrograph. Beiträge 444 R.
 Butters, Ch. und Clennell, J. Edw., Verfahren der Goldextraktion durch Cyankalium 207 R.

C.

- Cameron, Alex., Bestimmung der Kieselsäure 435 R.
 Campbell, E. D., Bestimmung von Nickel in Stahl 442 R.
 — und Trowbridge, P. F., Bemerkungen über die höheren Oxyde des Nickels 203 R.
 Campetti, Adolfo, Über die Potentialdifferenz zwischen wässerigen und

- alkoholischen Lösungen desselben Salzes 329 R.
 Canzoneri, F., Über das Molekulargewicht des Mercuronitrates nach der kryoskopischen Methode 195 R.
 Carnot, A., Über die Prüfung der Manganoxys mit Wasserstoffsuperoxyd 81 R.
 Carrara, G., Über die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen 331 R.
 Charpy, G., Allotropische Umwandlung von Eisen in der Wärme 434 R.
 — Über die durch fortgesetzte Deformation in der Kälte im Eisen stattfindenden Veränderungen 201 R.
 Le Chatelier, H., Schmelzbarkeit isomorpher Gemische einiger Doppelkarbonate 418 R.
 — Schmelzbarkeit isomorpher Salzgemische 418 R.
 — Schmelzbarkeit von Salzgemengen 418 R.
 — Über das Gesetz der Löslichkeit mancher Körper 411 R.
 — Über den dritten Grundsatz der Energetik 74 R.
 — Über die gegenseitige Löslichkeit von Salzen 411 R.
 Mc. Caulay s. Smith, Edg. F.
 Cazeneuve, M. P., Nitrose Dämpfe in den Verbrennungsprodukten der Briquetts von öffentlichen Fuhrwerken 437 R.
 Chorley, J. C., s. E. C. C. Baly.
 Chydenius, Thoriumsulfide 50 C, 55 C.
 Clarke, Zusammensetzung des Nephelins 70 C.
 — und Dieler, Natur des Topases 325 C.
 Classen, Alex., Quantitative Analyse durch Elektrolyse; Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies 342 R.
 — Elektrolytische Notizen 43 C, 44.
 Clement, A. A., s. Noyes, A. A.
 Clennell, J. Edw., s. Butters, Ch. R.
 Cleve, Thoriumphosphate 161 C.

- Cleve, Thoriumvanadate 164 C.
 Collie, J. Norman, Neue Methode zur Herstellung von Kohlenstofftetra-
 bromid 425 R.
 Collins, H. F., Schmelzverfahren zur
 Extraktion von Silber und Gold aus
 ihren Mineralien 207 R.
 Corne, J., Darstellung der Unterphos-
 phorsäure 129 C.
 Cossa, Alfonso, Über die Anderson-
 sche Reaktion 338 R.
 Crobaugh, Frank L., Versuche zur
 Bestimmung von Graphit im Roh-
 material 441 R.
 Cushman, A. R., Eine verbesserte
 Methode zur qualitativen Trennung
 von Quecksilber, Blei, Kupfer, Cad-
 mium, Wismut, Arsen, Antimon und
 Zinn 204 R.

D.

- Dagger, J. H. J., Fabrikation und
 industrieller Wert von Aluminium-
 legierungen 442 R.
 Damour, Magnesiumkarbonat 182 C.
 — Neues über den Chloromelanit 85 R.
 Daniel, John, Studien über die Po-
 larisation auf einem dünnen Metall-
 blättchen im Voltameter II. 415 R.
 Deeley, R. M., Die Oxyde der Ele-
 mente und das periodische Gesetz
 332 R.
 Delebecque, A., Zusammensetzung
 des Wassers der Dranse von Chablais
 und der Rhone bei ihrem Einfluß
 in den Genfer See 440 R.
 Denigès, G., Allgemeine Methode zur
 maßanalytischen Bestimmung des
 Silbers 436 R.
 — Neue Methode zur Bestimmung der
 Blausäure und des Kirschlorbeer-
 wassers 205 R.
 Dennis, M. L., und Kortright, F. L.,
 Trennung des Thoriums von den sel-
 tenen Erden der Cer- und Yttrium-
 gruppe durch stickstoffwasserstoff-
 saures Kalium 35.

- Desesquelle, E., Phenolquecksilber-
 verbindungen und einige ihrer De-
 rivate 433 R.
 Deville, Künstliche Herstellung von
 Hämatit 377 C.
 — Natriummagnesiumkarbonat 181 C.
 Dewar, J., Flüssige atmosphärische
 Luft 420 R.
 Dietrich, H., Chemische Analyse der
 Klebelsbergquelle im Salzberg von
 Ischl 345 R.
 Diller s. Clarke.
 Ditte, A., und Metzner, R., Einwir-
 kung einiger Metalle auf die sauren
 Lösungen ihrer Chloride 199 R.
 Dölter, Eisenoxydulbestimmung in
 Silikaten 64 C.
 Donnini, P., s. Antony, M. R.
 Dossios, Theorie der Lösungen 396 C.
 Drawe, P., Salze der Unterphosphor-
 säure 130 C.
 Duner, Enthält die Sonnenatmosphäre
 Sauerstoff? 332 R.

E.

- Ebert, H., Dissoziationswärme in der
 elektrochemischen Theorie 416 R.
 Eichleiter, F., Über die chemische
 Zusammensetzung einiger Gesteine
 von der Halbinsel Kola 346 R.
 Eisig, M., Linienspektrum des Sauer-
 stoffes 413 R.
 Engel, Gelbes Arsen 318 C.
 Erdmann, H., Bedeutung der Rubi-
 diumsalze in der Pharmazie 423 R.
 — Notiz über Darstellung und Eigen-
 schaften des Kaliumcyanats 77 R.
 Etaix, L., Neuer Extraktionsapparat
 439 R.

F.

- Farbaky, J., Schwefelkohlenstoff-
 fabrikation und -raffination in Za-
 latna 440 R.
 Feldt, Woldemar, Über Verbin-
 dungen des Hydroxylamins mit einigen
 Metallsalzen 336 R.
 Ferguson, W. C., Druckluftwasch-
 flasche 439 R.

- den, Reginald A., Gesetze
Natur der Kohäsion 196 R.
w, A., Untersuchung des Tri-
ates des Jodlithiums 334 R.
er, B. und Grützner, B., Zur
ntnis der Wismutsalze 199 R.
erd., Zur Brennstoffbestimmung
7 R.
witzky, F., Über die Hydrat-
neorie der Lösungen 328 R.
Über die Darstellung der Trihy-
drate des Brom- und Chlorlithiums
334 R.
leck, H., Magnesiumalkyle 424 R.
Fock, A., Zur Kenntnis der Löslich-
keit von Mischkrystallen 196 R.
Foerster, F., Zur weiteren Kenntnis
des chemischen Verhaltens des Gla-
ses 207 R.
Fowler, G. J., Über Eisennitrid 80 R.
François, M., Krystallisiertes Merkuro-
jodid auf nassem Wege erhalten
199 R.
Frank, L., s. Rossel, A. R.
Frankel, s. Smith, Edg. F.
Frémy, E., Schwefelkohlenstoff als
Schwefelüberträger 255 C.
Frenzel, A., Über den Kylindrit 85 R.
Freundenberg, H., Elektrolytische
Trennungen 40 C.
Freundler, P., Über den Einfluss
organischer Lösungsmittel auf das
Rotationsvermögen der Weinsäure-
ester 74 R.
Friedheim, Carl, Beiträge zur Kennt-
nis der komplexen Säuren. VIII.
Wolframvanadate 2. Teil: Verhalten
d. Alkaliparawolframvanadate gegen
normale Alkalivanadate. Experimen-
tell bearbeitet von Ernst Löwy 167.
— IX. Über Ammoniumverbindungen
der sogenannten Phosphor- und
Arsenmolybdänsäuren. Experimen-
tell bearbeitet von Jos. Meschoirer 27.
— X. Über Kondensationsprodukte von
Alkali phosphaten oder -Arsenaten
mit Chromaten und Sulfaten und
solche von Nitraten mit Sul-
faten. Experimentell bearbeitet
J. Mozkin 273.
Friedrich, H., Über Bleitetrahl — orid
79 R.
Fritsche, Magnesiumkarbonat 18 \approx C.
Fromm, O., s. Mylius, F.
G.
Gannon, Wilh., Kupferelektrolyse
im Vakuum 415 R.
Gautier, Armand, Über einige neue
oder sehr seltene mineralische Phos-
phate und über die Entstehung der
natürlichen Phosphate 211 R.
Gebeck, L., Löslichkeit der Phosphor-
säure in den Knochenmehlen 440 R.
Geisenheimer, G., Über eine An-
wendung des Natriumsilikates 345 R.
Gernhardt, Victor, Vorrichtung zur
Verhütung des Siedeverzuges 439 R.
Gernier, J., Anwendung der Elek-
trizität zur Verfolgung verschiedene
Phasen gewisser chemischer Reak-
tionen 438 R.
Geuther, Kaliumchlorochromat 35.
Ghira, A., Atomrefraktionsvermö-
einiger Elemente 414 R.
Gibbs, Wolcott, Bemerkungen
die in Cerit, Samarskit, Gad-
u. Fergusonit enthaltenen Oxyd-
— Einwirkung von Ammonium-
und Arsensäure auf Ammon-
lybdat 31 C.
Gibertini, D. und Piccin-
Analyse der natürlichen br-
Gase von Torre und Salsc-
335 R.
Gil, José Caraves, Rea-
die Anwesenheit freien S-
erkennen 203 R.
Gill, Aug. H., Bestimm-
traten im Trinkwasser
Gills, Hrm. B., Modifikat-
kolbens 438 R.
Giorgis, G., Über d-
Cement 441 R.
Glan, P., Über ein Ge-
flammen 413 R.

Göttig, Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrensweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Gesamtkohlenstoffes 209 R.

Gonnard, F., Über das Vorkommen von Gismondin in den Drusen eines Basaltes aus der Umgegend von Saint-Agrève (Ardèche) 86 R.

Gooch, F. A. und B. Hodge, Nachweis und Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn 268.

Goodwin, H. M., Studien zur Volta-schen Kette 419 R.

Gore, G., Über die Zersetzung von Flüssigkeiten durch Berührung mit gepulverter Kieselsäure u. a. 332 R.

Gorgeu, A., Über die natürlichen Manganoxyside (3. Teil). Manganite, Hausmannite und Braunite 86 R.

Gowland, W., Natürliches Kupfer von Yunnan, China 212 R.

de Gramont, A., Über die Funkenspektren einiger Mineralien 446 R.

Grandmougin, E., s. Michel, O. R.

Gregor, Georg, Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Cyanwasserstoffes 205 R.

Gregory, A. C. Mac., Die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen, besonders des Calciums, Baryums und Strontiums 331 R.

Griffiths, E. H., Mechanisches Wärmeäquivalent 416 R.

Gröger, Max, Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor 205 R.

— Darstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung 205 R.

Grützner, B., s. Fischer. R.

Guichard, M., Automatische Bürette 207 R., 344 R.

Gulewitsch, W., Über die Bestimmung von Platin und Chlor in einer Portion mit Erhaltung der organischen Substanz 342 R.

Guntz, Über die Darstellung von metallischem Lithium 197 R.

H.

Hädrich, H., Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissoziation 74 R.

Halphen, M. G., Elektrolyse der ammoniakalischen Lösungen der Alkalisulfide 438 R.

Hardy, E., Über die Anwendung der Tonschwingungen zur Analyse von Gemischen zweier Gase von verschiedener Dichte 83 R.

de la Harpe, Verhalten des Kohlenoxyds zu Jodsäure 244 C.

Hartmann, Carl und Meyer, Victor, Eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier, organischer Basen 431 R.

— — Über Jodoniumbasen 431 R.

de Heen, P., Bestimmung des Einflusses des Druckes auf die spezifische Wärme, gemessen unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur 416 R.

Heintze, Kaliumchlorochromat 355 C.

Hempel, W., Kondensation von Gasen und direkte Gewinnung des Zinks im Schachtofen 443 R.

— Vergleichender Bericht über eine Experimentaluntersuchung z. Zweck der Prüfung der gebräuchlichsten Verfahrensweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes und Beschreibung einer infolge dieser Arbeit ermittelten neuen exakten Methode 210 R.

Henderson, James B., Polarisation von Platinelektroden in Schwefelsäure 83 R.

Henry, Emile, Notiz über die Bestimmung der Salpetersäure mit Hilfe des Nitrometers 206 R.

Herrmann, F., Chloraurat des Silbers 435 R.

Herz, Rich., Über die Zonarstruktur der Plagioklase 446 R.

Heycock, C. T. u. Neville, F. H., Gefrierpunkte von Legierungen mit Thallium als Lösungsmittel 331.

Heycock, C. T. u. Neville, F. H., Der Gefrierpunkt dreifacher Legierungen 338 R.

Heydeweiler, Ad., s. Kohlrausch, F.

Higgs, George, Über die geometrische Konstruktion der Sauerstoff-Absorptionslinien A, B und α des Sonnenspektrums 74 R.

Hillebrand, W., Aufforderung zur genauen Ausführung von Gesteinsanalysen 448 R.

— Bestimmung kleiner Mengen von Ba und Sr in Silikaten 448 R.

— Weite Verbreitung von Ba und Sr in Silikaten 448 R.

Hinds, J. I. D., Ein verbessertes Ureometer 206.

Hinrichs, G., System der Atomgewichte 419 R.

— Über die exakten Atomgewichte ausgehend vom Silber als Normalsubstanz 419 R.

Hodge, B., s. Gooch, F. A.

van't Hoff, J. H., Wie die Theorie der Lösungen entstand 328 R.

Hopkins, Darstellung des stickstoffwasserstoffsäuren Kaliums 38 C.

Hopper, H. A., Eine neue Methode zur schnellen Bestimmung von Schwefel im Stahl, Roheisen etc. 208 R.

Horne, W. D., Ein automatischer Extraktor 206 R.

Horstmann, Einwirkung mechanischer Kräfte auf chemische Verbindungen 2 C.

Howe, Verhalten des Eisens zu Kohlenoxyd 245 C.

Hubbard, Lucius L., s. König, G. A.

Hughes, R. E. und Soddy, Fr., Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Kohlendioxyd 425 R.

Humburg, O., Über die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln 73 R.

Huntington, O. W., Diamant in Meteoriten 444 R.

Huntington, C. W., Meteoreisen von Smithville, De Kalb, Cy. Tennessee 444 R.

— s. Kunz.

Hussak, E., Über Brazilit 85 R

J.

Jacquin, Nitratosulfate 296 C, Phosphorsulfate 292 C.

Jakookin, A. A., Dissoziation von Kaliumtrijodid in wäss. Lösung 411 R.

Jakowscin, A., Über die Dissoziation des Kaliumtrijodids in wässrigen Lösungen 328 R.

Jannasch, P., Aufschliessung von Silikaten unter Druck durch konzentrierte Salzsäure 72.

— Berichtigung 175.

— Über die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie über die gleichzeitige Ermittlung ihres Arsengehaltes 303.

— und Lesinsky, J., Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd 204 R.

— und Locke, J., Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen 174.

— Chemische Untersuchung des Topases: die chem. Struktur d. Topases 321.

— — Chemische Untersuchung des Topases: Wassergehalt desselben 168.

— — Über die chemische Zusammensetzung des Axinit von Bourg d'Oisan in der Dauphiné 57.

Jensch, E., Bildung von Roheisen in der Zinkmuffel 443 R.

— Die Verbindungsform des in abgerösteten Zinkblenden verbliebenen Schwefels 207 R.

— Probenahme von Metallaschen für chemische Untersuchung 443 R.

— Untersuchung zinksilikathaltiger Zinkblenden 443 R.

Joannis, A., Verhalten von Stickstoff. Stickoxydul und Stickstoffdioxyd zu Alkaliammonium 422 R.

- Örgensen, Magnesiumkarbonat 182 C.
 Ohnsohn, G. Stillingfleet, Eine Fehlerquelle beim Einengen über Schwefelsäure 203 R.
 — Verhalten der flüssigen Legierung von Natrium und Kalium in Berührung mit trockenem Sauerstoff 334 R.
 Joly, A., Hypophosphate des Thalliums 427 R.
 — Salze der Unterphosphorsäure 130 C.
 — J., Ausdehnung des Diamants durch die Wärme 444 R.
 Jones, Harry C., Über die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischer Verbindungen 195 R.
 — Über die Bestimmung von Manganoxiden durch Wasserstoffsuperoxyd 208 R.
 — Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure 412 R.
 — R., Reinigung des Dampfkessel-speisewassers 440 R.

I.

- Igelström, L. J., Neue Mineralien aus der Sjögrube, Gouvern. Örebro, Schweden 347 R.

K.

- Kahlenberg, L., und Hillger, H. W., Löslichkeit von Metalloxyden in neutralen Kaliumsalzen der Weinsäure und anderen organischen Säuren 423 R.
 Kassner, G., Zur Fabrikation von Sauerstoff aus Calciumplumbat 84 R.
 Kayser, H., und Runge, C., Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren 414 R.
 Kehrman, F. und Böhm, E., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VI. Spaltungsprodukte der Phosphorluteowolframsäure 386.

- Keiser, E., Die Metallderivate des Acetylens 197 R.
 — und Breed, M. B., Atomgewicht des Palladiums 435 R.
 Kenngott, A., Zur Formel der Turmaline 85 R.
 — Zusammensetzung des Helvin, Danaolith, Basisfläche des Quarzes und oktaedrischer Granat von Elba 85 R.
 Kippenberger, K., Über ein kristallisiertes, neutrales Magnesiumkarbonat 177.
 Kišpatić, M., Meerschäum aus Ljubiciplanina bei Prujavor in Bosnien 346 R.
 Kittel, Magnesiumkarbonat 182 C.
 Klimenko, Über die wahrscheinliche Bildung des atmosphärischen Ozons und Wasserstoffhyperoxyds 333 R.
 — Über Einfluß der Chlormetalle auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers 331 R.
 Klobb, T., Beitrag zum Studium der Chromoxydsalze 79 R.
 Knapp, F., Eine schwarze (blaue) Modifikation des Schwefels 199 R.
 Knoertzer, Eisenlegierungen und Manganstahl 208 R.
 — Über Legierungen 83 R.
 v. Knorre, G., Neuere Kupferlegierungen 442 R.
 Koenig, George A. und Hubbard, Lucius L., Powellith aus einem neuen Fundort 211 R., 346 R.
 Kohlrausch, F., Bemerkungen über das Verfahren von E. H. Loomis zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen 412 R.
 — Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser 217 R.
 — Über Lösungen von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über den Einfluß der Zeit auf deren Konstitution 195.
 — und Heydweiller, Ad., Über reines Wasser 416 R.
 Kohn, Charles A., Die Anwendung der Elektrolyse für qualitative Analyse 206 R.

- Kortright, F. L. s. Dennis, M. L.
 Kofsmann, B., Bedingungen der Aufnahme und Bindung des Hydratwassers der anorganischen Salze 421 R.
 — Magnetische Eisenhydroxyde 444 R.
 Krause und V. Meyer, Oxydationstemperatur des Wasserstoffes 227 C.
 Kraut, Magnesiumkarbonat 182 C.
 Kreichgauer, A., Zur quantitativen elektrolytischen Bestimmung d. Bleies 343 R.
 Krüfs, Gerh., Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums 49.
 Küster, F. W., Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen; I. Gleichgewicht zwischen Wasser, Äther und Kautschuk 418 R.
 — Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat 344 R.
 — Über eine auf Titration gegründete Methode der Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Substanzen 330 R.
 — Über Löslichkeitsverminderung 329 R.
 Kulisch, P., Nachweis der Borsäure, insbesondere in der Weinasche 435 R.
 Kunz, George Frederick und Huntington, Oliver W., Über den Diamant in dem Canon Diablo-Meteor-eisen und die Härte des Karborundums 211 R.
 Kurnakow, A., Über zusammengesetzte Metallbasen 339 R.
 — Über die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution der Halogendoppelsalze 341 R.

L.

- Laar, J. J. van, Über die Dissoziationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure 196 R.
 Lacroix, A., Mineralien von Neu-Caledonien 444 R.
 Lange, L., Zur Bestimmung des Stickstoffes in Leuchtgasen 206 R.
 Larmor, Jos., Dynamische Theorie des Elektrizitäts- und Lichtmediums 414 R.

- Laube, Fr., Über das Vorkommen von Baryt und Hornstein in Gängen im Porphyry von Teplitz 446 R.
 Laurie, A. P., Volumetrische Bestimmung des Bleies 205 R.
 Lea, M. Carey, Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten einiger Säuren 369.
 — Über endothermische Reactionen, verursacht durch mechanische Kraft. II. Umwandlungen von Energie durch gleitenden Druck 2.
 — III. Die Einwirkung andauernden gleitenden Drucks 349.
 Ledebur, A., Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrensweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes 208 R.
 — Schwefel im Eisen 441 R.
 Leduc, A., Gewicht eines Liters normaler Luft 417 R.
 Leicester, James, Unterrichtshilfsmittel zur Erklärung chemischer Gleichungen 439 R.
 Lemoine, G., Chemisch-Dynamische Studien über die Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenoxydsalze unter dem Einfluß der Wärme 74 R.
 Lengyel, Béla v., Über ein neues Kohlenstoffsulfid 197 R.
 Leod, Herbert Mc., Über das Freiwerden von Chlor während des Erhitzens eines Gemenges von Kaliumchlorat und Braunstein 430 R.
 Lesinsky, J., s. Jannasch, P.
 Lespieau, R., Kryoskopische Untersuchung des Hydrats $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 412 R.
 Lewes, Vivian B., Einwirkung der Hitze auf Äthylen 438 R.
 Liebrich, Ad., Über eine eigenartige Kalksteinbildung in doleritischen Verwitterungsprodukten 86 R.
 Lindemann und Motteu, Über die Trennung und maßanalytische Bestimmung von Blei 81 R.
 Linebarger, C. E., Bestimmung kleiner Dissoziationsspannungen, spe-

- ziell krystallwasserhaltiger Salze 412 R.
- Linebarger, C. E., Löslichkeitsisotherme von Quecksilber und Natriumchlorid in Essigäther 413 R.
- Liversidge, Spez. Gewichte von Edelsteinen 444 R.
- Locke, James, s. Jannasch, P.
- Lockyer, Norman, Das photographische Spektrum von elektrolytischem Eisen 332 R.
- Löwenherz, R., Gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid 411 R.
- Löwenthal, S., Zur Kenntnis der Chlor- und Amidochromate 354.
- Löwy, Ernst, s. Friedheim, Carl.
- Loomis, E. H., Ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen 412 R.
- Lorenz, Richard, Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl 208 R.
- Louis, Henry, Notiz über Versuche über das spezifische Gewicht v. Gold, das in Gold-Silber-Legierungen enthalten ist 81 R.
- Lovisato, Dom., Senarmontit von Nieddoris in Sardinien und Begleitminerale 445 R.
- Lunge, G., Fabrikation von Alkalichromaten 440 R.
- Notizen über Schwefelsäurefabrikation in Amerika 440 R.
- Wassergasfabrikation in New-York 438 R.
- Luther, R., Bemerkung über die Änderung des Gefrierdruckes bei Lösungen 73 R.
- Über eine Ableitung des Mendelejeffschen Ausdehnungsgesetzes 74 R.
- M.**
- Mach, L., Über Dichtungen für Vakuum und Druck 83 R.
- Machon, R. W., Einwirkung von Platin auf Eisenlösungen 208 R.
- Machon, R. W., Versuche über Schlackencement 441 R.
- Magnanini, G., Über die Natur des osmotischen Druckes 328 R.
- Mallard, E., Künstlicher Periklas 86 R.
- Mallet, J. W., Nachruf auf Stas: Jean Servais Stas und die Messung der relativen Massen der Atome der chemischen Elemente 75 R.
- Manasse, Saure Calciumvanadate 21 C.
- Marignac, Borsäurebestimmung 61 C.
- Magnesiumkarbonat 182 C.
- Mauro, Fr., Molybdänoxydifluorid-Thalliumfluorid und Molybdänoxytrifluorid-Thalliumfluorid 338 R.
- Meineke, C., Natriumthiosulfat als Urmaß in der Jodometrie 437 R.
- Studien über die Jodstärkereaktion 437 R.
- Mendelejeff, Theorie der Lösungen 394 C.
- Merz, Magnesiumstickstoff 252 C.
- und Weith, Verhalten von Natronkalk zu Kohlenoxyd 245 C.
- Meschoirer, Jos., s. Friedheim, Carl.
- Meslans, M., Untersuchungen über organische Fluorverbindungen der Fettreihe 430 R.
- Metzner, R., s. Ditte.
- Meyer, Franz, Verfahren und Apparat zur Wertbestimmung des Zinkstaubes 443 R.
- Loth., Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch 430 R.
- Victor, Zur Berichtigung 198 R.
- s. Krause.
- s. Hartmann, Carl.
- — u. Münch, A., Über ein exaktes Verfahren zur Ermittlung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische 75 R.
- — und Riddle, Walter, Schmelzpunktsbestimmungen bei Glühhitze 422.
- Michel, L., Ein neues Mineral von Bamle 85 R.
- Künstliche Darstellung von Rutil 87 R.

- al, L., O. und Grandmou-
 , E., Über die Einwirkung von
 ammoniakgas auf einige Superoxyde
 R.
- rs, H. A., Spangolith von Corn-
 wall 85 R.
- und Prior, G. T., Über Xanthokon
 und Rittingerit nebst Bemerkungen
 über die Rotgiltigerze 346 R.
- iller, W. v., und Rohde, G., Zur
 Kenntnis des Cochenillefarbstoffes
 82 R.
- Minnigerode, B., Über die Symmetrie-
 verhältnisse der Krystalle 346 R.
- Mitscherlich, Arsensulfate 289 C.
- Eisenoxydulbestimmung in Silikaten
 64 C.
- Moeller, G., Über das Molekular-
 gewicht der Persulfate und Permo-
 lybdate 195 R.
- Moissan, H., Darstellung und Eigen-
 schaften von Borkohlenstoff 425 R.
- Dichtigkeit geschmolzener Magnesia
 424 R.
- Krystallisiertes Baryum- und Stron-
 tiumacetylen 424 R.
- Krystallisierter Calciumkohlenstoff;
 Darstellung und Eigenschaften 424 R.
- Neue Versuche zur Herstellung des
 Diamants 443 R.
- Schnelle Darstellung von Chrom
 und Mangan bei hoher Temperatur
 201 R.
- Über die Darstellung von Kohlen-
 stoff unter hohem Druck 196 R.
- Über ein neues Modell eines elek-
 trischen Ofens mit strahlender Wärme
 und beweglichen Elektroden 206 R.
- Montemartini, C., Dimorphie von
 Kaliumfluorborat 446 R.
- Studien über komplexe unorganische
 Verbindungen. I. Teil: Platinichloride
 81 R.
- Moore, B., Über die Geschwindigkeit
 der Krystallisation aus überkalteten
 Flüssigkeiten 196 R.
- Thomas, Über die Oxydation von
 Kobaltocyanid 202 R.
- Moore, Th., Über die Einwirkung
 duzierender Agentien auf Nickel-
 kaliumcyanid 202 R.
- Morozewicz, J., Petrographisch-syn-
 thetische Mitteilungen 86 R.
- Morse, F. W., Trockenofen, um im
 Wasserstoff bei Wasserbadtemperatur
 zu trocknen 439 R.
- Motteu, s. Lindemann.
- Mourlot, A., Analyse einer vanadin-
 haltigen Steinkohle, 86 R.
- Mozkin, J., s. Friedheim, C.
- Mügge, O., Über „reciproke“ einfache
 Schiebungen an den triklinen Doppel-
 salzen $K_2Cd(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ und verwandten 346 R.
- Müller, Wilh., Künstliche Bildung
 von Eisenglanz und Magnetit in den
 Eisenrückständen der Anilinfabriken
 347 R.
- P. Th., Molekulargewicht von Eise-
 nchlorid 484 R.
- Münch, A., s. Meyer, Victor.
- Mulder, Silbertitration nach G.
 Lussac 104 C.
- Muthmann, W., Beiträge zur Ver-
 theorie der krystallisierten K
 327 R.
- Mylius, F. und Fromme, O.
 scheidung der Metalle aus ver-
 ten Lösungen 432 R.
- — Bildung schwimmender
 blätter 415 R.
- Myers, M. J., Über den
 Affinität einiger unlösliche
 nischer Basen 411 R.

N.

- de Nagy, Illosva, Best-
 sekundären stickstoffh-
 dukte bei der Verbrer-
 Luft 437 R.
- Kolorimetrische Be-
 Ammoniaks, der sal-
 und der Salpetersäure
 — Wasserstoffsuperoxy
 mosphärischen Nied-

- Nasini, R. und Anderlini, F., Atomrefraktionsvermögen einiger Kohlenstoffverbindungen 414 R.
- Natanson, L., Kinetische Bedeutung der Dissipationsfunktion 418 R.
- Natterer, K., Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer 84 R.
- Naumann und Pistor, Verhalten des Wasserdampfes zu Kohlenoxyd 245 C.
- Neesen, P., Selbstthätige Quecksilberluftpumpe 439 R.
- Nernst, W., Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht 415 R.
— Theorie der Lösungen 398 C.
- Neville, F. H., s. Heycock, C. T.
- Nickel, E., Über graphochemisches Rechnen, VI.: Das graphochemische System der Oxyde und Oxydcombinationen 196 R.
— VII: Tote Räume im graphochemischen Felde, bes. der Kalknatrongläser 418 R.
- Nicklès Thalliumtrijodid 312 C.
- Nissenson, H., Zur Trennung des Bleis von Kupfer durch Elektrolyse 206 R.
- Nörggaard, Natriummagnesiumkarbonat 181 C.
- Nordenskiöld, A., Vorläufige Mitteilung über Schneekristalle 85 R.
- Nourrisson, C., Über die minimalelektromotorische Kraft, welche zur Elektrolyse der gelösten Alkalisalze erforderlich ist 329 R.
- Noyes, A. A., Wasserstoffabspaltung des sauren Kaliumtartrats 411 R.
— und Clement, A. A., Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats bei Gegenwart anderer Salze 411 R.

O.

- Oddo, G., Ein neuer Apparat für Sublimation 206 R.
- Odling, Verhalten von Methan zu Kohlenoxyd 245 C.
- Oettel, Felix, Elektrolyse der Alkalichloride 440 R.

- Orth, Reinigung des Thoroxyds 1 C.
- Osmond, M., Anwendung des Polierens zur Erkennung der Struktur der Metalle 433 R.
— Nickeleisenlegierungen 434 R.
- Otto, M., Apparat für fraktionelle Destillation 439 R.

P.

- Palm, J., Salze der Unterphosphorsäure 130 C.
- Panfilow, J., Über die Hydrate des Brom- und Jodmagnesiums 335 R.
— Über Molekularschmelzpunkte der Hydrate einiger Metallhaloide 334 R.
- Paschen, F., Über die Emission der Gase 331 R.
- Passerini, N., Gehalt des Regenwassers an Chlor 440 R.
- Patein, M. G., Über die Probe des roten Quecksilberoxydes 78 R.
- Pebal, Eisenoxydulbestimmung in Silikaten 64 C.
- Péchar d, E., Über die komplexen Säuren, welche die Molybdänsäure mit Titan- und Zirkonsäure bildet 200 R.
— Über Verbindungen von Molybdaten mit schwefliger und seleniger Säure 80 R.
— Verbindungen des Molybdändisulfids und -dioxyds mit Alkalicyaniden 431 R.
- Pélabon, H., Über die Verbindung von Wasserstoff und Selen in einem ungleich erwärmten Raume 337 R.
- Peligot, Kaliumchlorochromat 355 C.
- Pelikan, A., Sanduhrförmige Krystalle von Strontiumnitrat 445 R.
— Über Göthit, Limonit und roten Glaskopf 446 R.
- Pellet, H., Allgemeine Bestimmungsmethode der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak 343 R.
- Pemberton jr., H., Bestimmung der Phosphorsäure 436 R.

Penfield, S. L., s. Wells, H. L.
 Perkin, W. H., Die magnetische Rotation von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die des Chlornatriums, Chlorlithiums und Chlors 329 R.
 Petersen, Th., Über den Anamesit von Rüdigheim bei Hanau und dessen beauxitische Zersetzungsprodukte. Kürzer: Über Beauxitbildung 345 R.
 Philipp, J., Darstellung des Silber-subphosphats 129 C.
 Philipps, Francis C., Untersuchung über die chemischen Eigenschaften von Gasen:
 I. Erscheinungen bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen 213.
 II. Qualitative Reaktionen 229.
 Piccinini, A., s. Gibertini, D.
 Pickering, Sp. U., Dichtigkeit von Lösungen von Natron- und Kalilauge 426 R.
 — Die Knicke der Hydrattheorie 328 R.
 — Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen 195 R.
 — Prüfung einiger neuer Gefrierpunkterniedrigungen 412 R.
 — Theorie der Lösungen 396 C.
 — Untersuchung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen, II. Lösungswärme 329 R.
 Piloty, Oscar, Quantitative Analysen durch Elektrolyse 343 R.
 Piners, M., Über Topazolith und Melanit 348 R.
 Pionchon, Über ein Produkt der unvollständigen Oxydation des Aluminiums 78 R.
 Pirsson, L. V., Geologie und Petrographie der Conanicut-Insel, R. I. 212 R.
 Pistor s. Naumann.
 Piutti, Verhalten von Phosphorpentachlorid zu Molybdänsäure 348 C.
 Plimpton, R. T. und Travers, M. W., Metallderivate des Acetylen: I. Mercuriacetylen 425 R.

Pockels, F., Über die Berechnung der optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen aus denjenigen der gemischten reinen Substanzen 196 R.
 Poleck, Th., Über Natriumsuperoxyd 436 R.
 Pond, G. G., Apparat zur raschen Bestimmung brennbarer Gase 437 R.
 Poulenc, C., Über Fluorlithium 198 R.
 Prätorius, Chlorochromate 356 C.
 Pringsheim, E., Bemerkungen zu Paschens Abhandlung: Über die Emission erhitzter Gase 413 R.
 Prinvaalt, Phosphorsulfate 292 C.
 Prior, G. T., s. Miers, H. A.
 Puchner, W. A., Verbesserter Gooch-tiegel 439 R.
 Pufahl, Natur des Ammoniumarsenmolybdats 32 C.

R.

Radau, Saure Vanadate 19 C.
 Rammelsberg, Konstitution der Axinite 67 C.
 — Subphosphate 131 C.
 Ramsay, W. Molekulargewichte 421.
 — Über die isomorphe Schichtung und die Stärke der Doppelbrechung im Epidot 85 R.
 — s. Aston, Emily.
 — und Shields, J., Über die Molekulargewichte der Flüssigkeiten 73 R.
 — und Young, Sydney, Über das thermische Verhalten von Flüssigkeiten 329 R.
 Raoult, F. M., Die Dichte gesättigter Dämpfe in ihrer Beziehung zu dem Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel 195 R., 418 R.
 Read, A. A., Verhalten der beständigen Oxyde bei hohen Temperaturen 419 R.
 Reichard, C., Einwirkung des sauren Kaliumarsenits auf Metallsalze 428 R.
 Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VIII. 212 R.
 — Über das gelbe Arsen 317.

Reynalds, Emmerson, Vergleichende Chemie 198 R.

Richards, Theodore William, Neubestimmung des Atomgewichtes von Baryum: Analyse von Baryumchlorid 90.

— und **Rogers, Elliot Folger, Über die Einschließung von Gasen durch Metalloxyde** 80 R.

— und **Shaw, Hubert Grover, Über die Cupriammonium-Doppelsalze** 80 R.

Riddle, Walter, s. Meyer, Victor.

Rideal, S. und Bult, H. J., Die Anwendung von Natriumsuperoxyd für die Wasseranalyse 207 R.

Rinne, F., Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform 346 R.

Ripper, M., Bestimmung des Eisengehaltes in Pflanzen- und Tieraschen 440 R.

Robert, W., Studie über die Arbeiten von Samuel Baub, einem wenig bekannten waadtländischen Chemiker 75 R.

Rodger, J. W., s. Thorpe, T. E.

Rogers, Elliot Folger, s. Richards, Theodore William.

Rohde, G., s. Miller.

Roloff, M., Zur Kenntniss der photochemischen Wirkung in Lösungen 413 R.

Rosenfeld, M., Über die Einwirkung von Natrium auf Wasser 333 R.

Rosenheim, A., Parawolframtrivanadate 18 C., 19 C.

Rossel, A., und Frank, L., Zersetzung von Natriumbioxyd durch Aluminium 334 R.

— — **Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittels Aluminium als Reduktionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride** 337 R.

Rothenbach, Analyse der Wolframvanadate 15 C.

Rothenbach, Verhalten des normalen Natriumwolframats gegen Vanadinpentoxyd 25 C.

Rouvier, G., Über die Bindung von Jod durch Stärke 82 R.

Rürup, L., Probenahme von Zinkaschen für chemische Untersuchung 443 R.

— **Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in der Handelssalzsäure** 437 R.

Ruffle, John, Über die Untersuchung von Kupfersulfat 83 R.

Runge, C., s. Kayser. R.

Russel, Edward J., Darstellung von Kupferoxydul 203 R.

Rydberg, J. R., Beiträge zur Kenntniss der Linienspektren 414 R.

S.

Sabatier, P., und Senderens, J. B., Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Metalle und Metalloxyde 76 R.

— **Über eine neue Klasse von Verbindungen: Die Nitrometalle** 76 R.

Sänger, A., Ester der Unterphosphorsäure 129 C.

Salzer, Th., Über das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrophosphat 199 R.

— **Unterphosphorsäure** 128 C.

Sandberger, F. von, Zinkenit von Cinque valle in Val Sugana 445 R.

Sargent, George W., s. Smith, Edg. F.

Saytzeff, N., Analyse des Alexeiewschen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle 84 R.

Schiff, Verhalten von Phosphorpentachlorid zu Molybdänsäure 384 C.

Schlagdenhauffen, Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen Quecksilberchlorid 255 C.

Schmidt, F. W., Über die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse 342 R.

- Schnabel, C., Goldverhüttung 442 R.
 Schneider, R., Über das Verhalten des Dinatriumplato-Sulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfo-salze des Platins 81 R.
 Schöne, Em., Über das Absorptionsspektrum des Ozons 333 R.
 — Zur Frage über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen 196 R.
 Schott, O., s. Winkelmann, A.
 Schrader, F., Metall-Doppelsalze des Diammoniums und Diamids 76 R.
 Schreib, H., Abwassereinigung 440 R.
 Schuller, Gelbes Arsen 317 C.
 Schuster, Arthur, Einwirkung von Kupfersulfat und Schwefelsäure auf metallisches Kupfer 434 R.
 Seliwanow, Th., Beitrag zur Kenntnis der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure. IV. Anorganische Halogenstickstoffe 426 R.
 — Über Halogenstickstoffverbindungen 337 R.
 Senarmont, Magnesiumkarbonat 162 C.
 Senderens, J. B., s. Sabatier, P.
 Setterberg, Arsensulfate 289 C.
 Shaw, Hubert Grover, s. Richards, Theodore William.
 Shields, J., s. Ramsay.
 Shober, H. B., und Spanutius, F. W., Phosphorcyanwasserstoffsäure 426 R.
 Sidot, Reinigung des Schwefelkohlenstoff 250 C.
 Sleeper, J. F., Die Bestimmung von Nickel 342 R.
 — Über die Fällung von Baryumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure und die zersetzende Wirkung von Flusssäure auf ersteres 436 R.
 Smith, Edg. F., Elektrolytische Trennungen 40.
 — Elektrochemische Notizen 43.
 — und Mc. Cauley, Elektrolytische Trennung von Quecksilber und Kupfer 41 C.
 Smith, Edg. F., und Frankel, Elektrolytische Trennung von Kupfer und Cadmium 40 C., von Kupfer und Arsen 41 C.
 — und Sargent, George W., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure 384.
 — und Wallace, Daniel L., Doppelbromüre von Palladium 380; Mit Kalium 380, Ammonium 381, Natrium 382, Strontium 382, Mangan 382.
 Smithells, A., Leuchtkraft von Gasen 413 R.
 Smits, M. A., Über Magnesiumnitrid 198 R.
 Söderbaum, H. G., Zur Konstitution der Platosooxalylverbindungen 45.
 Soddy, Fr. s. Hughes, R. E.
 Soibb, Ed. R., Automatische Nullbürette 439 R.
 Spanutius, F. W. s. Shober, W. ~~F.~~
 Spencer, Henry E., s. Smith, Edgar F.
 Spica, Matteo, Analyse eines Molybdänerzes und Existenz eines Eisentetramolybdäns 432 R.
 Spring, W., Prioritätseinwendung gegen M. Carey Lea 176.
 Stahl, W., Chlorierende Röstung armer Nickelerze 442 R.
 — Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände durch chlorierende Röstung 207 R.
 Stafs, Löslichkeit des Chlorsilbers 105 C.
 Stavenhagen, A., Doppelsalz der arsenigen Säure und Schwefelsäure 430 R.
 Stelzner, A. W., Die Diamantgruben von Kimberley 345.
 — Über Franckit, ein neues Erz aus Bolivia 85 R.
 Stillmann, Th. B., Prüfung der chemischen und phys. Eigenschaften von Portlandcement 441 R.
 Stimpfl, G., Über die Berechnung der spezifischen Wärme der Gase bei höherer Temperatur 195 R.
 Stocks, Jos. M., Analyse von Zinkchlorid 345 R.

Stokes, H. N., Diamidoorthophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure 427 R., 430 R.

— Über Monoamidophosphorsäure 427 R.

Strache, H., Wassergas und Verwendung zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken 438 R.

Streng, A., Mikrochemische Notizen 84 R.

T.

Tacke, Reindarstellung von Stickstoff 252 C.

Tafel, Julius, Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen Säuren 421 R.

Tanret, M., Über die Beständigkeit der Sublimatlösung 1:1000 an der Luft 200 R.

Teclu, Verhalten von Phosphorpentachlorid zu Molybdänsäure 384 C.

Terne, Bruno, Beitrag zu Pembrtons volumetrischer Methode der Phosphorsäurebestimmung 344 R.

Thomsen, J., Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten von O und H 419 R.

— Wahrscheinlicher Wert der sich aus den Stass'schen Untersuchungen ableitenden Atomgewichte 419 R.

Thorpe, T. E. und Rodger, J. W., Beziehungen zwischen Zähigkeit (innerer Reibung) von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur 418 R.

Timofejew, W., Über die Löslichkeitserscheinungen 328 R.

Traube, Hermann, Isomorphie von Sulfaten, Selenaten, Chromaten, Molybdaten, Wolframaten 447 R.

— Krystallform einiger Lithiumsalze 447 R.

— Künstliche Herstellung von Beryll 447 R.

— Pyroelektrische Eigenschaften und Krystallform des Prehnits 447 R.

— Über die Darstellung wasserfreier, krystallisierter Metallsilikate 198 R.

Traube, Hermann, Über die Krystallform einiger weinsaurer Salze 196 R.

— Über die Krystallformen optisch einachsiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen 196 R..

— Zusammensetzung und Krystallform des künstlichen Zinkoxydes und Wurtzits 447 R.

— J., Physikalisch-chemische Methoden 87 R.

Travers, M. W., s. Plimpton, R. T.

Trowbridge, P. F., s. Campbell, E. D.

Truman, Edgar B., Extraktionsapparat zur Analyse von in Wasser und anderen Flüssigkeiten gelösten Gasen 344 R.

Turi, G., s. Antony.

U.

Ullmann, Carl, Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren 344 R.

V.

Vanderpoel, F., Tropfflasche für Normallösungen 439 R.

Veley, V. H., Die Phasen und Bedingungen chemischer Umsetzung 332 R.

— Die Unempfindlichkeit des Ätzkalkes 335 R.

Verneuil, A., Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle 336 R.

Vignon, Léo, Über die Beständigkeit und die Aufbewahrung von verdünnten Sublimatlösungen 199 R.

Villard, Zusammensetzung und Bildungswärme des Hydrates des N_2O 425 R.

Villon, A. M., Industrielle Ozonisierung 75 R.

Vizern, M., Volumetrische Bestimmung von Calcium, Baryum und Strontium 81 R.

Vogt, Über das Bessemern des Nickelsteines 207 R.

Volck, Conrad, Über die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und Vanadinsäure 161.

- Volkmann, Th., Über Hydrate des Ferrojodids 338 R.
 Volney, C. W., Apparat für fraktionierte Destillation 439 R.
 Vortmann, G., Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen 82 R.

W.

- Wallace, Daniel L., s. Smith, Edg. F.
 Wanklyn, J. Alfred, Notiz über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs 335 R.
 Warren, H. N., Borbronze 203 R.
 — Bor-Eisen 201 R.
 — Darstellung von Cyaniden 440 R.
 — Die lösende Wirkung von Tartraten auf Metalloxyde 436 R.
 — Ein elektrisches Gebläse 344 R.
 — Eine neue Methode zur Darstellung reiner Phosphorsäure 77 R.
 Watson, George, Die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure 198 R.
 Weibull, Mats., Analyse von Fischguano, Poudrette u. s. w. 440 R.
 Weisbach, A., Über den Argyrodit 346 R.
 Weith s. Merz.
 Wells, H. L. und Penfield, S. L., Über Thalliumtrijodid und seine Beziehung zu den Trijodiden der Alkalimetalle 312.
 Werner, Konstitution der Platosoxalylverbindungen 45 C.
 Westerson, Joseph, Bestimmung von Nickel im Stahl 441 R.
 Wildermann, Mejer, Die nicht-elektrolytisch - elektrolytische Dissoziation in Lösungen 196 R.
 Williams, P., Notiz über die Indikatoren für die Titration mit Normal-Sulfidlösungen 205 R.
 — Beiträge zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des „gelben Niederschlages“, nach Angaben von Henry Pemberton jr. 343 R.
 Wilm, Th., Über ein neues Vorkommen von Palladiumgold im Kaukasus 338 R.

- Wilm, Th., Notiz über das Natriumplatincyannür 338 R.

- Winkelmann, A. und Schott, .O., Über die Elasticität und über die Zug- und Druckfähigkeit verschiedener neuer Gläser und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 439 R.

- Widerstandsfähigkeit verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 440 R.

- Wislicenus, J., Chemie und das Problem der Materie 419 R.

- W., Darstellung des stickstoffwasserstoffsäuren Kaliums 38 C.

- Wulff, L., Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit und Anätzbarkeit der Krystalle von der Homogenität derselben 347 R.

- Mitteilungen zur Kenntnis der regulär krystallisierenden Salze 447 R.

- Wolkowicz, A., Zur Bestimmung der Kohlensäure bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden 435 R.

- von Woyczynski, Casimir, Über die künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen 310.

Y

- Young, Sydney, s. Ramsay, William.

Z

- Zecchini, Filippo, Über das Brechungsvermögen des Phosphors. III. Brechungsvermögen einiger organischer Verbindungen des Phosphors 196 R.

- Zega, A., Bestimmung der reduzierenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat 437 R.

- Zehnder, L., Natriumstickstoff 422 R.

- Zelinsky, N., Über die Schwefelwasserstoffgärung im Schwarzen Meere und den Odessaer Limanen 84 R.



(2)





**RETURN
TO** 

CHEMISTRY LIBRARY

100 Hildebrand Hall

642-3753

LOAN PERIOD 1

2

F**7 DAYS**

4

5

ONE DAY USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

[illegible]

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY

FORM NO. DD5, 3m, 12/80

BERKELEY, CA 94720

 Springer

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036236208

76556

QD1

Z37

V.5-6

